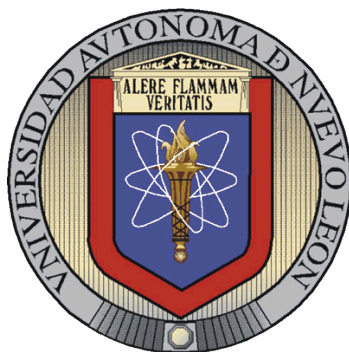


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**DESHIDRATACIÓN-DECICLIZACIÓN DE TETRAHIDROFURANO  
PARA LA PRODUCCIÓN DE 1,3-BUTADIENO COMO MATERIA  
PRIMA DE BIONEUMÁTICOS, USANDO ZEOLITAS SPP COMO  
CATALIZADOR.**

**Por**

**I.A. Evelin Ruiz Zamora**

**Como requisito parcial para obtener el grado de: Maestro en  
Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

**Dr. Javier Rivera de la Rosa**  
**Asesor**

**JULIO, 2020**  
**DESHIDRATACIÓN-DECICLIZACIÓN DE TETRAHIDROFURANO PARA LA**  
**PRODUCCIÓN DE 1,3-BUTADIENO COMO MATERIA PRIMA DE**  
**BIONEUMÁTICOS, USANDO ZEOLITAS SPP COMO CATALIZADOR.**

**Revisión de la Tesis:**



Dr. Javier Rivera de la Rosa

---

**Asesor**

Dra. Carolina Solis Maldonado

---

**Co-Asesors**

Dr. Carlos Lucio Ortiz

---

**Comité Tutorial**

Dra. Diana Bustos Martínez

---

**Comité Tutorial**

Dr. David de Haro del Rio

---

**Comité Tutorial**

---

**DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS**  
**Sub-Directora de Posgrado**

## RESUMEN

Evelin Ruiz Zamora

Fecha de Graduación: Agosto, 2020

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

**Título del Estudio:** DESHIDRATACIÓN-DECICLIZACIÓN DE TETRAHIDROFURANO PARA LA PRODUCCIÓN DE 1,3-BUTADIENO COMO MATERIA PRIMA DE BIONEUMÁTICOS, USANDO ZEOLITAS SPP COMO CATALIZADOR

Número de páginas: 116

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Catálisis Heterogénea y Procesos Sustentables

**Propósito y Método del Estudio:** El propósito de este trabajo es estudiar la deshidratación-deciclización de THF para la obtención de 1,3-butadieno mediante el empleo de catalizadores de zeolita P-SPP, así como el rol que juega el fósforo en los catalizadores sintetizados con diferentes concentraciones de fósforo. De igual manera estudiar los efectos cinéticos y de transferencia de masa en un reactor continuo.

**Contribuciones y conclusiones:** Se sintetizaron catalizadores de zeolita P-SPP con un arreglo característico en forma de castillo de naipes con diferentes concentraciones de fósforo. Se encontró la presencia de grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y fosfitos ( $\text{PO}_3^{3-}$ ) y la disponibilidad de los sitios activos, es decir los sitios ácidos, se atribuyó a los grupos fosfatos que están incorporados en el marco de la zeolita. Además, se llevó a cabo la deshidratación-deciclización de THF para la obtención de 1,3-butadieno logrando conversiones arriba del 85%. Mediante el análisis de eficacia de catalizador en función del módulo de Thiele se determinó que no se presenta resistencia a la difusión en el poro durante la reacción, por lo que no se evidenciaron limitaciones de transferencia de masa en el reactor de lecho empacado.

**Ing. Evelin Ruiz Zamora**  
**Sustentante**



**Dr. Javier Rivera de la Rosa**  
**Asesor**

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por cada una de sus bendiciones derramadas en mi vida, por darme inteligencia y las fuerzas necesarias para continuar.

Porque hasta aquí me ha ayudado Jehová.

A toda mi familia porque siempre estuvieron al pendiente y llenándome de alegría, en especial a mis padres y hermano que siempre me han apoyado en cada una de mis decisiones y sobre todo por creer en mí.

A Luis por impulsarme a ser mejor cada día, por estar siempre al pendiente de mí asegurándose que no me hiciera falta nada para poder lograr este sueño y a su familia que me han hecho sentir como en casa, aún lejos de mi familia.

A mis compañeros y amigos de generación Brayan, Alo, Sofy, Eli, Neri, Brenda, Marisol y Alex, porque sin ustedes este camino no hubiera sido igual, por las risas y las lágrimas, pero sobre todo por el apoyo que siempre nos brindamos.

A mis compañeros y amigos, Diego, Francisco, Jose, Nati, Aldo, Sindy, Bárbara, Emilio, Arely, Daniel, Edwin, Noe y Amarani por cada palabra de aliento, por cada consejo, por cada risa y por todo el apoyo que siempre recibí de ustedes.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas, por los conocimientos y por permitirme crecer profesionalmente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico para la realización de esta maestría, bajo el número de Becario CVU: 932071 y el número de proyecto 2-84347-PST-18/216.

A mi asesor, Dr. Javier Rivera de la Rosa por la paciencia, los consejos y el apoyo necesario para poder completar este proyecto.

A la Dra. Carolina que además de ser mi co-asesora fue mi consejera y guía en este maravilloso mundo de la ciencia.

Al comité tutorial por cada comentario y cada corrección para poder hacer un mejor trabajo.

A Kari que siempre tuvo tiempo para resolver mis dudas y me brindo su apoyo en todo momento y a todo el personal administrativo que de una u otra manera siempre dan lo mejor de sí para facilitarnos cualquier trámite necesario.

¡A todos y cada uno de ustedes, gracias!

## TABLA DE CONTENIDO

<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>xi</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>13</b>
1.1. Hipótesis de la investigación .....	17
1.2. Objetivos de la investigación .....	17
1.2.1. Objetivo general.....	17
1.2.2. Objetivos específicos .....	17
1.3. Aporte científico.....	18
1.4. Metas de la investigación .....	18
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>20</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>20</b>
2.1. Bases teóricas .....	24
2.1.1. 1,3-butadieno .....	24
2.1.2. Tetrahidrofurano (THF) .....	26
2.1.2.1. Reacción de deshidratación- deciclización de THF .....	26
2.1.3. Catalizador.....	29
2.1.3.1. Zeolitas .....	29
2.1.3.2. Zeolitas jerárquicas.....	30
2.1.3.3. Zeolitas SPP .....	32
2.1.4. Reactores.....	34
2.1.4.1. Tipos de reactores .....	35
2.1.5. Rapidez de reacción en reactores continuos .....	37
2.1.6. Transferencia de masa y módulo de Thiele .....	38
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>42</b>
<b>3. METODOLOGÍA DE TRABAJO .....</b>	<b>42</b>
3.1. Metodología general.....	42
3.1.1. Síntesis de la zeolita P- SPP por el método hidrotérmico .....	43

3.1.2.	Caracterización de la zeolita P- SPP .....	45
3.1.2.1.	Difracción de Rayos X .....	45
3.1.2.2.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier .....	46
3.1.2.3.	Análisis térmicos.....	46
3.1.2.4.	Fisorción de nitrógeno.....	46
3.1.2.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	47
3.1.2.6.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución...	48
3.1.2.7.	Análisis elemental por absorción atómica.....	48
3.1.3.	Evaluar la actividad catalítica de la zeolita P-SPP en la obtención de 1,3-butadieno .....	49
3.1.3.1.	Descripción general del sistema de reacción .....	49
3.1.3.2.	Medición de la concentración de los componentes mediante cromatografía de gases (GC) .....	51
3.1.3.3.	Pruebas de estabilidad .....	52
3.1.4.	Estudio de la cinética de reacción y transferencia de masa en la obtención de 1,3-butadieno.....	52
3.1.4.1.	Estudio de la cinética de reacción .....	52
3.1.4.2.	Evaluación de la transferencia de masa.....	55
3.1.5.	Disposición de los residuos generados.....	57
<b>CAPÍTULO IV</b>	.....	<b>58</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	.....	<b>58</b>
4.1.	Zeolita P- SPP sintetizada por método hidrotermal .....	58
4.1.1.	Difracción de Rayos X.....	58
4.1.2.	Análisis elemental por absorción atómica .....	62
4.1.3.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	63
4.1.4.	Fisorción de nitrógeno.....	65
4.1.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	68
4.1.6.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución .....	75
4.2.	Deshidratación-deciclización de tetrahidrofurano para la producción de 1,3-butadieno .....	78
4.2.1.	Pruebas de reacción .....	78
4.2.2.	Pruebas de estabilidad del catalizador 0.2 TBPOH .....	83

4.2.3. Ajuste del modelo cinético y evaluación de la transferencia de masa 84

<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>APÉNDICE .....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes de cada fase presente en las diferentes muestras de zeolita P-SPP.....	61
Tabla 2. Contenido de fósforo teórico en las diferentes muestras .....	62
Tabla 3. Bandas de vibraciones de los enlaces presentes en las muestras de zeolita SPP .....	65
Tabla 4. Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas .....	68
Tabla 5. Parámetros de las deconvoluciones de los catalizadores de zeolita P-SPP con 0.2 y 0.3 TBPOH.....	74
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste del modelo de primer orden. .....	85
Tabla 7. Parámetros para el cálculo de la difusividad efectiva .....	86
Tabla 8. Valores calculados para el módulo de Thiele.....	86
Tabla 9. Valores obtenidos para la eficacia del catalizador. ....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula del 1,3-butadieno.....	24
Figura 2.Molécula del tetrahidrofurano. ....	26
Figura 3.Deshidratación-deciclización de tetrahidrofurano (THF).....	27
Figura 4. Ruta termoquímica de la reacción de deshidratación-deciclización del tetrahidrofurano en fase vapor, donde se producen, propeno y formaldehído (rojo), butadieno y agua (azul) y 3-buteno-1-ol (negro) [12].....	28
Figura 5. Estructuras 4 zeolitas y sus sistemas y dimensiones de poros [32]. .	30
Figura 6. Esquema de las fases del proceso de nucleación y crecimiento de la zeolita SPP .....	32
Figura 7. Clasificación de reactores.....	35
Figura 8. Comparación de diseño de reactores continuos.....	37
Figura 9. Metodología general del trabajo de investigación.....	43
Figura 10. Pasos de la síntesis de zeolita P-SPP por el método hidrotérmico.	45
Figura 11. Propuesta del sistema de reacción para la evaluación del catalizador. .....	50
Figura 12. Diagrama de un reactor empacado .....	53
Figura 13. a) Vista normal en plano de la estructura $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , donde los octaedros de $\text{SiO}_6$ se muestran en color azul y los grupos de tetraedros de $\text{P}_2\text{O}_7$ en amarillo. b) Estructura cristalina del $\text{P}_4\text{O}_7$ . ....	59
Figura 14. Patrones de Difracción de Rayos X de todas las muestras sintetizadas.....	60

Figura 15. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, muestra de zeolita P-SPP de los diferentes catalizadores.....	64
Figura 16. isotermas de adsorción y distribución de poro de las zeolitas sintetizadas.....	66
Figura 17. Espectros XPS de Si 2p.....	70
Figura 18. Espectros XPS de P 2p. ....	72
Figura 19. Imagen de HRTEM de la zeolita P-SPP 0.3 TBPOH, sintetizada con el tratamiento hidrotérmico a 115 °C por 40 horas, a) micrografía de alta resolución a 5 nm, b) micrografía de alta resolución a 20 nm.....	76
Figura 20. Imagen de HRTEM de la zeolita P-SPP 0.2 TBPOH, sintetizada con el tratamiento hidrotérmico a 120 °C por 48 horas, a) micrografía de alta resolución a 50 nm, b) micrografía de alta resolución a 100 nm.....	78
Figura 21. Conversión del THF en preseca de los diferentes catalizadores variando la temperatura. ....	79
Figura 22. Selectividad hacía el 1,3-butadieno en preseca de los diferentes catalizadores variando la temperatura. ....	81
Figura 23. Prueba de estabilidad del catalizador 0.2 TBPOH durante 24 horas a 250 °C.....	84
Figura 24. Gráfico del factor de eficacia E contra módulo de Thiel MT (línea verde 0.1 TBPOH, amarilla 0.2 TBPOH, azul 0.3 TBPOH y roja 0.4 TBPOH)..	88

## NOMENCLATURA

THF	Tetrahidrofurano
SPP	Self-Pillared Pentasil
TBPOH	Hidróxido de Tetra Butilfosfonio
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier
TGA	Análisis termogravimétrico
DTA	Análisis Térmico Diferencial
XPS	Espectroscopia Foto Electrónica de Rayos X
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
°C	Grados Celsius
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la Menos Uno
cm <sup>3</sup> /g	Centímetros Cúbicos por Gramo
°C/min	Grados por Minuto
Ea	Energía de Activación
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
g	Gramos
g/mol	Gramos por mol
h	Horas
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
t	Tiempo
T	Temperatura (°C)

## **CAPÍTULO I**

### **1. INTRODUCCIÓN**

Pensar en el desarrollo de una economía que no se base en los recursos fósiles y todo el impacto que esto implica, parece un gran reto para la comunidad científica, especialmente para las sociedades generadoras de nuevas industrias que contribuyen al cuidado del medio ambiente, además de que se ha despertado el interés tanto de gobiernos mundiales como de los principales sectores de investigación. Si bien se cuenta con el respaldo del sector energético en el cual el desarrollo de procesos renovables para producir energía ya se ha consolidado y establecido a nivel industrial, la explotación de nuevos productos que sean la plataforma química de una industria más eficiente para obtención de materiales, aún se encuentra en desarrollo [1].

Debido a la disminución y al agotamiento de los recursos fósiles y sumándole la necesidad por contribuir al cuidado de medio ambiente, se ha incrementado el interés en obtener productos de valor agregado a partir de otras materias primas, por ello será conveniente buscar rutas alternas para obtener estos productos, especialmente en el caso de los materiales plásticos [2], [3]. Anteriormente se ha demostrado que una gran cantidad del butadieno producido es usado para la fabricación de neumáticos y las rutas para la producción de butadieno son en su mayoría los procesos

convencionales a partir de derivados del petróleo, siendo la nafta la principal materia prima y un ejemplo es el craqueo térmico [4]. Actualmente, el 1,3-butadieno se produce mediante destilación a partir de craqueadores de vapor de nafta utilizados para la producción de etileno [5]. Debido a la gran demanda de este compuesto se espera que en un futuro se restrinja su uso, por lo tanto, se eleven sus precios y en un escenario más drástico ya no sea posible producirlo a partir de los compuestos fósiles, es por ello que se busca obtener bioneumáticos, usando rutas alternas para la obtención del caucho sintético a partir de compuestos obtenidos de la biomasa, haciendo que los bioneumáticos sean una solución viable para las generaciones futuras.

La biomasa que es toda materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, puede ser utilizada como materia prima en la producción de diferentes compuestos químicos. Por ejemplo, en la obtención de furfural, que se realiza directamente de la biomasa lignocelulósica, principalmente a partir de residuos no comestibles de cosechas [3]. Un compuesto, derivado del furfural, de gran interés para la comunidad científica es el tetrahidrofurano (THF), un éter cíclico que tiene diversas aplicaciones tanto como solvente o como reactivo para obtención de múltiples productos [6], este funciona como promotor para producción por ejemplo del 1,3-butadieno, que es un producto químico de gran interés para la industria pues aunque se emplea en su mayoría para la obtención de caucho sintético también se usa para la fabricación de diversos plásticos. Dicho proceso en la actualidad se encuentra en desarrollo, buscando mejorar

la ruta para obtener un mejor rendimiento pues se ha demostrado que se pueden producir diversos compuestos químicos que sirven de plataforma para la obtención de otros productos de valor agregado.

Actualmente se estudia la producción de 1,3-butadieno a partir de diferentes reacciones químicas y usando diferentes catalizadores que permiten un mayor rendimiento, como son la deshidratación de 1,4-butanodiol [7], así también la obtención de 1,3-butadieno a partir de etanol y mezcla de acetaldehído [8], entre otras reacciones que forman parte de la biorrefinería, donde además se han implementado catalizadores distintos de sílice mesoporosos [9] y catalizadores de óxido mixto [10] y es por ello que surge el interés por estudiar estas rutas.

En los últimos años ha sido más estudiada la reacción de obtención de 1,3-butadieno a partir de etanol y algunos derivados y usando como ya se mencionó diferentes catalizadores. Sin embargo es importante proponer nuevas alternativas para producción de compuestos de interés, es por eso que se busca desarrollar nuevos catalizadores que den mayor selectividad, desarrollando así catalizadores jerárquicos, que tienen una superficie mesoporosa y microporosa permitiendo así que el proceso sea más efectivo. Las zeolitas jerárquicas de este tipo son catalizadores que debido a la combinación de las propiedades físicas de un material meso y microporoso permiten un fácil transporte de reactivos y dan una solución a los problemas de transferencia de masa que comúnmente presentan los catalizadores

convencionales permitiendo un fácil acceso a los sitios activos en este caso, la interacción con el fósforo, logrando así una alta dispersión de los reactivos [11].

Por otra parte se busca obtener 1,3-butadieno partiendo de otros compuestos químicos, actualmente ya se estudian las reacciones de deshidratación- deciclización de tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano y 2,5-dimetil-tetrahidrofurano [12], pero cabe mencionar que aún hay estudios pendientes para mejorar el rendimiento del proceso, entre los que se puede mencionar el importante rol que juega el fósforo y la manera en que éste interactúa para dar una mayor selectividad hacia el producto de interés. Por lo anterior, es de interés para este proyecto diseñar un catalizador de zeolita jerárquica, llamada Zeolita Pentasil Auto-Pilareada, SPP, por sus siglas en inglés (self-pillared pentasil) y evaluar el desempeño en la reacción de deshidratación- deciclización de tetrahidrofurano. Se busca probar diferentes temperaturas en el tratamiento hidrotérmico de síntesis del catalizador para obtener un arreglo mejor definido, así como variar la relación molar silicio-fósforo, llevar a cabo la reacción a diferentes temperaturas y así como también realizar el estudio de la cinética de reacción y la transferencia de masa, usando un reactor de flujo continuo.

## **1.1. Hipótesis de la investigación**

La zeolita SPP con fósforo, presenta una selectividad mayor al 85% hacia la obtención de 1,3-butadieno en la reacción deshidratación-deciclación de tetrahidrofurano.

## **1.2. Objetivos de la investigación**

### **1.2.1. Objetivo general**

Evaluar el desempeño catalítico de la zeolita SPP en la reacción de deshidratación-deciclación del THF para obtener 1,3-butadieno.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

1. Sintetizar zeolita SPP con contenido de fósforo, usando como agente director de la estructura hidróxido de tetra butilfosfonio (TBPOH).
2. Realizar la caracterización primaria de las propiedades fisicoquímicas del catalizador mediante difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y fisisorción de N<sub>2</sub>.

3. Llevar a cabo la caracterización secundaria de las propiedades fisicoquímicas por Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
4. Diseñar el sistema de reacción usando un reactor de flujo continuo para la obtención del 1,3-butadieno
5. Evaluar la actividad catalítica de la zeolita SPP en la obtención de 1,3-butadieno.
6. Determinar la cinética y transferencia de masa.

### **1.3. Aporte científico**

Determinar cómo se encuentra el fósforo en la zeolita P-SPP e identificar las propiedades fisicoquímicas que mejoran la selectividad del catalizador en la producción del 1,3- butadieno a partir del THF.

### **1.4. Metas de la investigación**

Para poder desarrollar la investigación planteada se llevarán a cabo las siguientes actividades.

1. Obtener el catalizador, zeolita SPP con contenido de fósforo.
2. Construir el sistema para la reacción donde se obtendrá el 1,3-

butadieno.

3. Obtener 1,3-butadieno a partir de la deshidratación-deciclación del THF utilizando como catalizador la zeolita SPP.
4. Difusión de los resultados del presente proyecto en congresos o en una publicación científica.
5. Obtener el título de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

## CAPÍTULO II

### 2. ANTECEDENTES

En esta sección se presentan los estudios realizados en torno al diseño de catalizadores relativamente nuevos, como son las zeolitas, sus propiedades catalíticas, así como su uso en diferentes reacciones y además el estudio de reacciones de deshidratación-deciclación para obtención de nuevos productos a partir de biomasa.

En la investigación realizada por Xueyi Zhang *et al.* (2012), sintetizaron zeolita de nano láminas auto apiladas, también llamada zeolita SPP, donde se concluyó que la ramificación repetitiva es un método nuevo y de bajo costo para la síntesis de materiales jerárquicos con microporos y mesoporos, aplicable para estructuras de zeolitas que pueden crecer en capas y formar pilares con ramificaciones, mejorando así las propiedades catalíticas y su rendimiento en procesos de transformación de biomasa, dicho comportamiento se comprobó en la reacción de eterificación de 5-hidroximetil-2-furaldehído (HMF) a 5,5'-oxi (bismetileno) -2-furaldehído (OBMF) [13].

De manera similar en la investigación realizada por Ke Zhang *et al.* (2016), se revisó la síntesis de zeolitas jerárquicas, analizando diferentes métodos como es el uso de agentes directores de estructura, para formación de materiales con dos niveles de porosidad, concluyendo que este método ha

significado un gran avance para el diseño de este tipo de materiales jerárquicos [14].

Por otra parte, en la investigación que realizó Alexander Klein *et al.* (2016), se estudiaron diferentes catalizadores a base de zeolita beta, los cuales fueron modificados con metales para probar su desempeño en la reacción para obtener 1,3-butadieno a partir de etanol, obteniendo como resultado un 72% de selectividad al usar zeolita beta modificada con MgO [15].

En la investigación realizada por Pavlo I. Kyriienko *et al.* (2016), se aplicaron catalizadores de zeolita modificados para su uso en la producción de butadieno a partir de etanol. La zeolita analizada es de tipo Si-BEA con sílice y tantalio y aunque se demostró que estos catalizadores son muy selectivos para la conversión a 1, 3-butadieno, con un 80 y 90 % de conversión [8], es posible mejorar las condiciones, por ejemplo, reducir el tiempo de reacción ya que en este caso fue de una hora usando un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica. Considerando que el tiempo de reacción es un factor importante para lograr el mayor porcentaje de selectividad, se busca trabajar en mejorar el rendimiento en un menor tiempo de operación.

En el trabajo realizado por Omar A. Abdelrahman *et al.* (2017), se llevó a cabo la síntesis de zeolitas SPP con contenido de fosforo y probada como catalizador para la producción de 1,3-butadieno a partir de THF, logrando una selectividad del 85%, concluyendo que este tipo de zeolitas es de gran

ayuda para hacer más selectivos los pasos del proceso [12]. Este tipo de reacción se había evaluado usando un catalizador de fosfato de sodio, pero, el catalizador requería grandes cantidades de fósforo [16]. En los resultados de otro trabajo similar del mismo grupo de colaboradores, concluyen que las zeolitas tipo SPP, que además contienen fosforo, tienen una gran selectividad hacia los dienos, en este trabajo se evaluó en la deshidratación-deciclización del 3-metil- tetrahidrofurano para la obtención de isopreno, logrando una selectividad a los dienos de 70% [17]. Cabe mencionar que hasta este punto el grupo de investigación concluye que es necesario un estudio más avanzado para analizar el rol que juega el fósforo en las propiedades catalíticas de este tipo de zeolitas, así como su acomodo en el catalizador, lo cual se espera abordar en este trabajo de investigación.

De manera similar Maura Koehle *et al.* (2018), investigaron las propiedades de las zeolitas en su uso como catalizadores, en este caso para la acilación del metilfurano, comprobando que las zeolitas beta con una baja relación Si/Al tiene las tasas de reacción específicas más altas [18].

En la investigación realizada por N.T.T Nguyen *et al.* (2018), se estudió la deshidratación de 2,3- butanodiol para obtener butadieno, usando catalizadores de ortofosfatos de tierras raras, obteniendo una selectividad de 58% a 300° C [19].

En un estudio similar realizado por Y. Wang *et al.* (2018), se llevó a cabo la

deshidratación de 1,4-butanodiol para producir 1,3-butadieno, usando catalizadores de óxidos de tierras raras, demostrando que  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$  tuvo un rendimiento de 96% a  $300^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 2.26 horas [7].

Por otra parte V. L. Dagle *et al.* (2018), estudiaron la reacción de conversión en una sola etapa de etanol a butadieno, usando catalizadores de  $\text{Ag/ZrO}_2/\text{SiO}_2$  demostrando que el catalizador con 1% de Ag condujo una conversión de 99% y el que tenía 4% de  $\text{ZrO}_2$  conducía a una conversión del 77%, ambas reacciones a  $325^\circ\text{C}$  durante 23 horas [20].

En base a lo ya mencionado, en este trabajo se propone, la síntesis de una zeolita jerárquica SPP, con estructura mesoporosa y microporosa, usando un agente director de estructura que además aporte cantidades significativas de fosforo para facilitar la selectividad hacia el 1,3-butadieno, buscando ajustar la temperatura de calentamiento en el tratamiento hidrotermal para lograr la estabilidad de la estructura del catalizador. Por otra parte, al analizar las condiciones de reacción para obtención de 1,3-butadieno, tenemos un panorama más amplio a la hora de diseñar el sistema de reacción para lograr un mejor rendimiento y una mayor selectividad, usando un reactor en continuo, donde además se busca realizar el estudio de la cinética de reacción y la transferencia de masa. Usando un modelo de tres resistencias para poder considerar la transferencia de masa interna, externa y la cinética de reacción intrínseca, considerando la resistencia en el interfaz y la

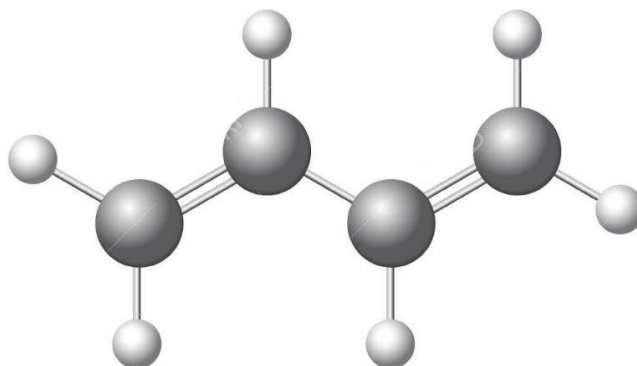
resistencia a la reacción de acuerdo con los tamaños de poro del catalizador.

## 2.1. Bases teóricas

### 2.1.1. 1,3-butadieno

El 1,3-butadieno es un gas incoloro, de olor levemente parecido a la gasolina. Es de la familia de los dienos y es el alca dieno más pequeño.

Su fórmula condensada es  $C_4H_6$ .



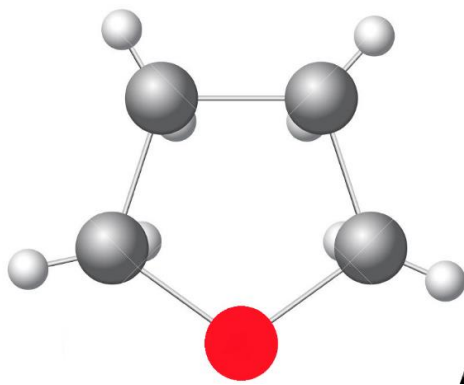
*Figura 1. Molécula del 1,3-butadieno.*

El 1,3-butadieno, que es un producto químico de gran interés para la industria pues, aunque se emplea en su mayoría para la obtención de caucho sintético también se usa para la fabricación de diversos plásticos, además forma parte importante como intermediario en la pirolisis y oxidación de hidrocarburos [24]. Principalmente se obtiene como un subproducto del craqueo de vapor de nafta a partir del petróleo y es cerca del 95% el 1,3-butadieno el que se obtiene mediante este método. Sus principales

aplicaciones radican en la industria del caucho, a partir de cual se fabrican las llantas y para ello se usa cerca del 70% del 1,3-butadieno producido a nivel mundial, aunque también es utilizado como precursor del nylon, algunos polímeros como, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y algunos látex. [10]. Hasta el año 2019, se superaron 12 millones de toneladas producidas al año, a nivel mundial [25] y para los próximos años, la tasa anual de la demanda del 1,3-butadieno, se espera que crezca en promedio ~ 2%. De acuerdo con el GlobeNewswire, se estima que para el 2023 se alcanzará una producción de 15,357,810 toneladas métricas, además de que con ello se dispararan los precios, puesto que hasta el 2017 ya se tenía un aumento en el precio del 4.1% desde el cuarto trimestre del 2016, de acuerdo con lo reportado por los principales fabricantes de neumáticos [26]. Es por lo que la producción de 1,3-butadieno a partir de fuentes renovables se ha convertido en un importante tema de estudio para la comunidad científica. Varias rutas para la producción de 1,3-butadieno a partir de biomasa se han estudiado con mayor ímpetu [27]. Los principales procesos analizados hasta ahora son a través de etanol o alcoholes de cuatro carbonos. Sin embargo, actualmente ya se estudia la obtención de 1,3-butadieno a partir de moléculas obtenidas de la biomasa, por ejemplo, convirtiendo los azúcares de cinco carbonos como la xilosa en furfural, un compuesto de gran importancia para la obtención de productos de valor agregado [28].

### 2.1.2. Tetrahidrofurano (THF)

El THF es un éter cíclico de cuatro carbonos, es un líquido transparente, de baja viscosidad y con un olor parecido al del dietil éter, volátil y su forma condensada es  $C_4H_8O$ . Sus características fisicoquímicas se describen en la tabla 2 [12].



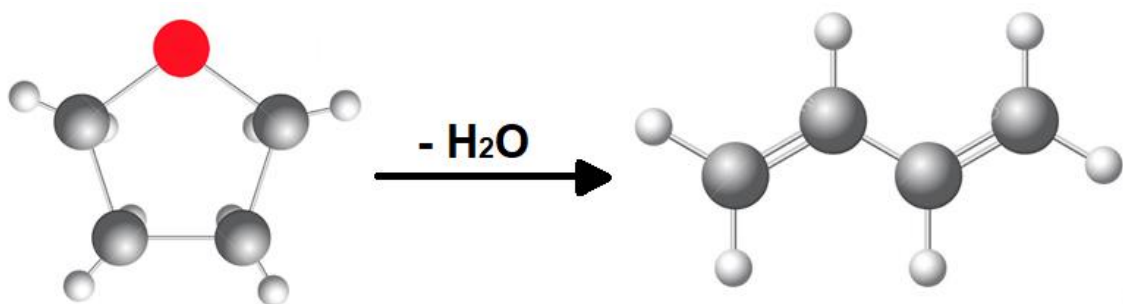
*Figura 2. Molécula del tetrahidrofurano.*

Actualmente de manera industrial, el THF se obtiene a partir del 1,4-butanediol, sin embargo, ya es posible obtener este compuesto a partir de materia prima renovable, como lo es el furfural. Mediante una reacción de deshidratación de la xilosa se puede obtener el furfural y a partir de la descarbonilación e hidrogenación de este compuesto, es posible producir el tetrahidrofurano [29].

#### 2.1.2.1. Reacción de deshidratación- deciclización de THF

Como ya se ha mencionado, varias rutas catalíticas nos permiten obtener el THF a partir de moléculas derivadas de la biomasa y siguiendo una de esas

rutas es posible obtener el 1,3-butadieno, partiendo de este compuesto. Como ya se mencionó, seguida de una descarbonilación, mediante la hidrogenación del furfural, se puede obtener el THF, posteriormente, se ha estudiado que puede sufrir una deshidratación y la apertura del anillo, produciendo así, 1,3-butadieno y agua [12].



*Figura 3. Deshidratación-deciclización de tetrahidrofurano (THF).*

Anteriormente ya se había estudiado la reacción para obtener 1,3-butadieno a partir de la deshidratación-deciclización de THF, sin embargo, todos partían del 1,4-butanodiol de origen sintético y para ello se requería eliminar volátiles ligeros por lo que no se consideraban procesos viables a partir de fuentes renovables si se partía del 1,4 butanodiol [30]. Es por ello, por lo que se estudia esta reacción, de deshidratación-deciclización, eliminando los intermediarios, partiendo únicamente de la molécula de THF.

Sin embargo, estudios anteriores han demostrado que durante esta reacción de deshidratación-deciclización de tetrahidrofurano, ocurren simultáneamente dos reacciones secundarias, es decir, si se lleva a cabo la

deciclización sin que ocurra una deshidratación, se produce 3-buteno-1-ol, como resultado de una reacción desfavorable termodinámicamente y, por otra parte, la reacción a partir de THF produce propileno y formaldehído. Aun cuando existen estas reacciones simultaneas, la selectividad hacia el 1,3-butadieno, es más favorable en condiciones de temperatura, en un rango de 25 a 400 °C [12], de acuerdo con lo reportado, en la figura 4 se pueden apreciar la ruta termoquímica de la reacción de deshidratación-deciclización del tetrahidrofurano en fase vapor, donde se puede ver que las energías libres de Gibbs de las tres reacciones simultaneas indican una formación favorable de butadieno en equilibrio.

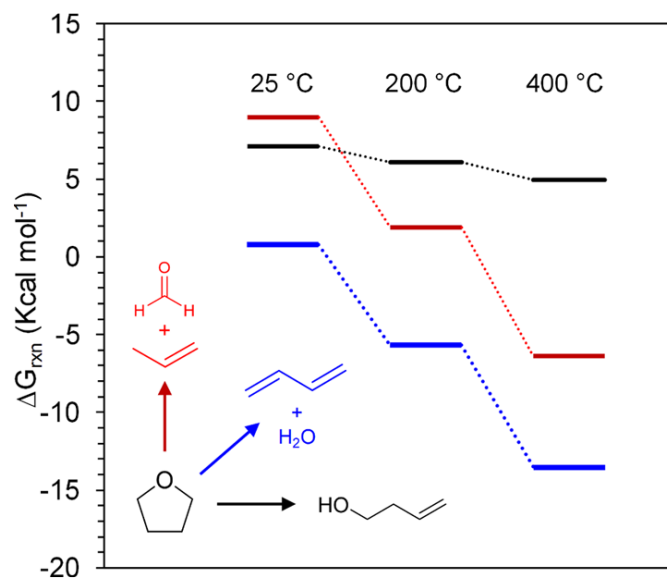


Figura 4. Ruta termoquímica de la reacción de deshidratación-deciclización del tetrahidrofurano en fase vapor, donde se producen, propeno y formaldehído (rojo), butadieno y agua (azul) y 3-buteno-1-ol (negro) [12].

Por lo que este proceso, nos permite potencializar la obtención del 1,3-butadieno de manera renovable, con ello tendríamos resultado el problema

existente en la industria del caucho, que como ya menciono anteriormente, es la principal aplicación de este compuesto. Es decir, la obtención del 1,3-butadieno estaría basada a partir de materia prima proveniente de la biomasa.

Para poder asegurar, la obtención del 1,3-butadieno de manera eficiente y de manera más selectiva, existen reacciones simultaneas y la comunidad científica ha estudiado diferentes catalizadores, encontrando excelentes propiedades en los catalizadores a bases de zeolitas [7],[8],[16] y en especial en las zeolitas con contenido de fósforo, atribuyendo este mayor rendimiento a que permiten una menor formación de subproductos y evitando la desactivación por coque, uno de los principales problemas en los catalizadores convencionales [12],[49].

### **2.1.3. Catalizador**

#### **2.1.3.1. Zeolitas**

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza y se conocen desde hace casi 250 años como minerales de aluminosilicatos, están formadas a partir de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4$ , conectados ortogonalmente para formar diversas estructuras cristalinas [14],[32]. Actualmente se han reconocido más de 225 estructuras diferente por la Asociación Internacional de Zeolitas y se han asignado códigos de tres letras para cada topología distinta, de las cuales

aproximadamente 40 son zeolitas naturales y el resto corresponden a zeolitas sintéticas.

En cuanto a las zeolitas naturales, algunas de sus deficiencias radican en las limitantes de cristalinidad y pureza. En la figura 5 se pueden apreciar cuatro zeolitas diferentes, que presentan estructuras, sus respectivos sistemas y dimensiones de poros, diferentes para cada zeolita, donde, los átomos T se ubican en los vértices y las líneas que los conectan representan enlaces T–O–T [32].

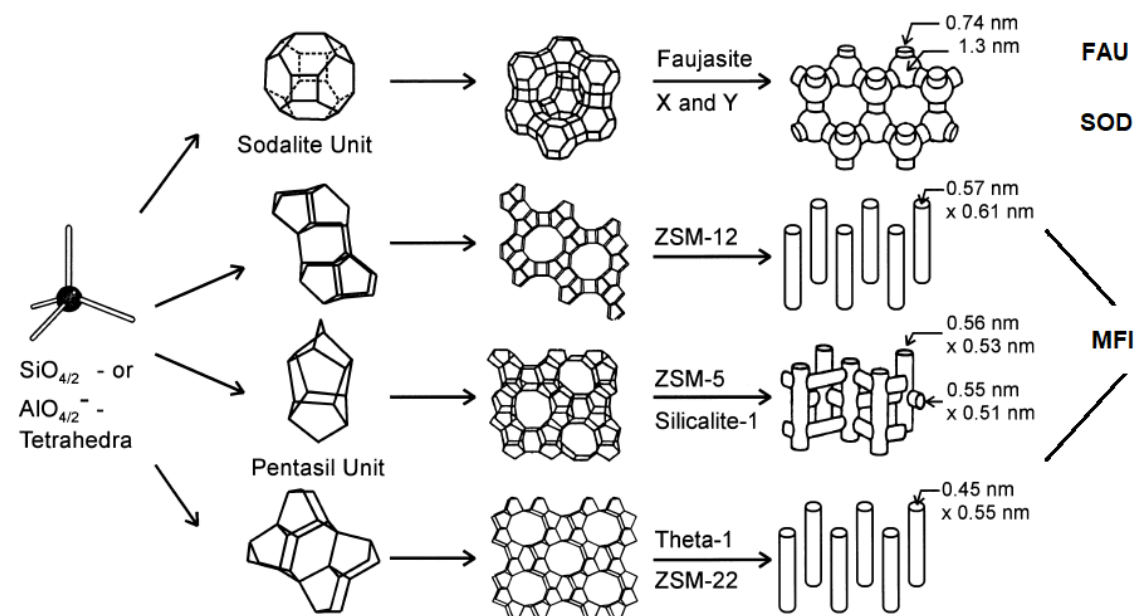


Figura 5. Estructuras 4 zeolitas y sus sistemas y dimensiones de poros [32].

### 2.1.3.2. Zeolitas jerárquicas

Por otra parte, actualmente se estudia un tipo de zeolita que pueda combinar dos tipos de poros, principalmente por que se ha estudiado que

frecuentemente la reacción se ve limitada debido a que el tamaño de las moléculas es muy similar al tamaño de los poros de las zeolitas convencionales [11]. Se han estudiado diversos métodos mediante los cuales es posible obtener estos materiales, denominados jerárquicos y es posible lograr su síntesis a través de tratamientos post-sintéticos, como la desilicación o la desaluminación, o bien utilizando plantillas suaves o duras (agente director de la estructura) durante la síntesis del material, eliminando posteriormente la plantilla [33]. Este tipo de zeolitas, llamadas jerárquicas presentan al menos dos niveles de sistemas de poros, que bien pueden ser microporos combinados con zeolita mesoporosa o macroporosa. Por lo tanto, estudios han demostrado lo ventajosas que pueden ser estas zeolitas jerárquicas y su potencial se basa principalmente en dar solución a los problemas de transferencia de masa convencionales, ya que aumentar la velocidad de difusión intracrystalina, permite el fácil transporte de moléculas voluminosas, evita la desactivación por coque y conduce a una mayor selectividad hacia los productos de interés [33], [34]. En este sentido se define a las zeolitas jerárquicas como silicatos cristalinos o aluminosilicatos que contiene poros con dimensión en el rango de microporos (0.5–2 nm) y mesoporos (2–50 nm).

Estudios determinaron que, utilizando una plantilla orgánica, es posible dirigir la nucleación y el crecimiento de estructuras microporosas de tipo MFI y que posteriormente esta topología de MFI daba lugar a nano hojas de zeolita meso estructuradas con estructura laminar [31].

### 2.1.3.3. Zeolitas SPP

Anteriormente ya se definió que es posible la síntesis para obtener zeolitas jerárquicas con mesoporos y microporos que forman celdas de una sola unidad. Dentro de estas zeolitas jerárquicas se encuentra la zeolita SPP, llamada así por su morfología, "self pilared pentasil" (SPP), esta zeolita surge del entrecruzamiento de dos marcos de zeolitas diferentes en un enfoque de síntesis "de abajo hacia arriba" es decir, utilizando una plantilla orgánica como agente director de la estructura. Dicho crecimiento se describe de acuerdo con lo reportado de la siguiente manera; un marco de simetría inferior, de tipo MFI crece como nanohojas bidimensionales, para posteriormente interconectarse en una estructura que asemeja un "castillo de naipes" por su conexión a través de un cristal de zeolita unidimensional de simetría superior y finalmente conectada por una sílice, en el diagrama de la figura 6 se aprecian las fases de dicho crecimiento.

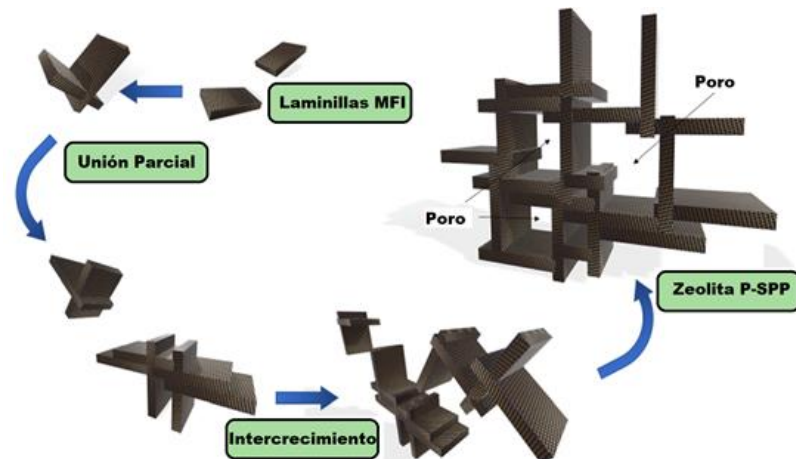


Figura 6. Esquema de las fases del proceso de nucleación y crecimiento de la zeolita SPP

Utilizando plantillas como lo son el tetrabutilamonio y tetrabutilfosfonio, que cumplen el papel de agente director de estructura de microporos, es posible obtener estructuras de MFI, así como mezclas de MFI con estructura MEL y mediante una síntesis hidrotérmica de un solo paso se puede acceder a esta morfología, siempre y cuando se tenga la composición y temperatura adecuada.

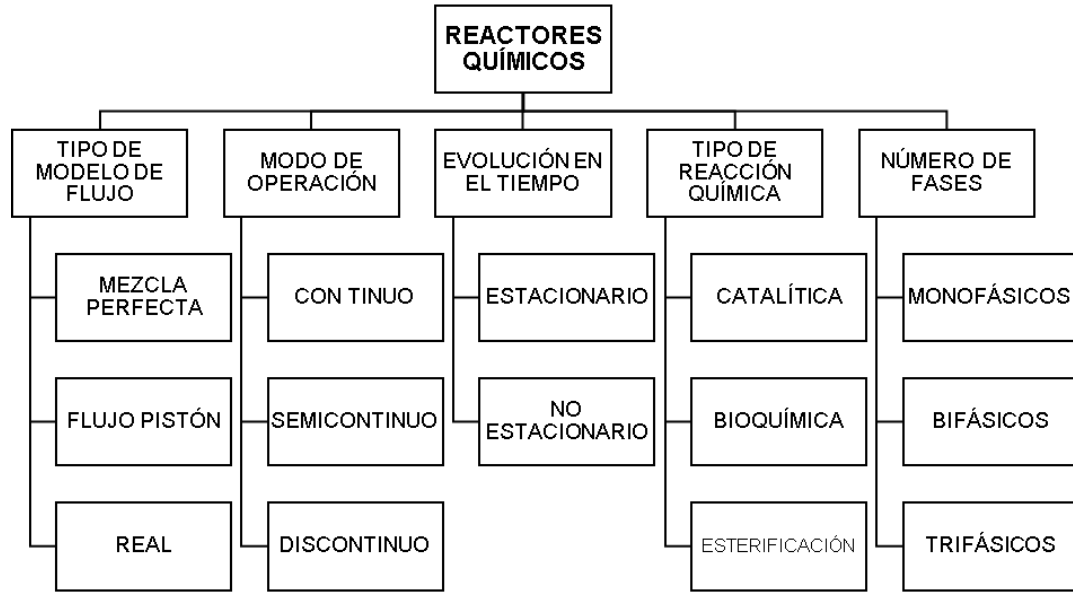
#### **2.1.3.3.1. Método de síntesis hidrotérmico**

El método de síntesis hidrotérmico es el más utilizado para la síntesis de zeolitas y básicamente consiste en colocar los precursores, previamente mezclados, en medios alcalinos a temperaturas entre aproximadamente 80 y 200 ° C [36]. La síntesis de zeolita por el método hidrotérmico es una reacción multifase, que por lo general consiste en una fase líquida y fases sólida, tanto amorfas como cristalinas [37]. Dicho proceso se describe en las siguientes fases: en la primera fase se mezclan los precursores del óxido de silicio y en el caso de ser una zeolita con aluminosilicatos, el precursor del óxido de aluminio, junto con el agente director de la estructura, del cual se obtiene el catión intercambiable, en caso de no agregar hidróxido de potasio o hidróxido de sodio (KOH, NaOH) que son los más utilizados, en un medio acuoso generalmente básico. En la fase dos, la mezcla obtenida de la fase uno, es colocada en un autoclave de teflón completamente sellado, el cual es calentado a altas temperaturas propias del método hidrotérmico, entre 80 y 200 °C. Durante esta fase, los reactivos permanecen amorfos durante cierto

periodo de tiempo, que es el periodo de inducción, y se debe alcanzar la temperatura a la que se llevará a cabo la cristalización, que es la última etapa. En la siguiente fase, se da el envejecimiento, que consiste en la nucleación y agrupación de los átomos de Si o Al de los precursores disueltos en la fase anterior, para formar las unidades de construcción. La última fase, consiste en la cristalización, que por lo general se lleva a cabo a altas temperaturas y por determinados tiempos de cristalización, básicamente es la fase donde comienzan a crecer los cristales a partir de los núcleos que se formaron y la temperatura y el tiempo son factores primordiales para poder definir la calidad del material a obtener [36],[37].

#### **2.1.4. Reactores**

Un reactor químico es cualquier dispositivo en el cual ocurre un cambio en la composición ocasionado por una reacción química [51]. Uno de los mayores retos dentro de la ingeniería química es realizar un diseño óptimo, eficiente y sobre todo viable económicamente hablando para una reacción o proceso específico. Básicamente podemos clasificar los reactores químicos de acuerdo con diferentes criterios generales, tal y como se muestra en la figura 7.



*Figura 7. Clasificación de reactores*

#### **2.1.4.1. Tipos de reactores**

Dentro del reactor se lleva a cabo la parte más complicada de un proceso químico desde un punto de vista técnico, debido a la combinación de las diferentes variables que existen en durante proceso, estas pueden ser condiciones de operación generales hasta criterios específicos como los comportamientos teóricos de reactivos en un tiempo determinado debido al tiempo de contacto, a la forma de mezcla con el catalizador, al tipo de flujo, entre otras.

### **a) Reactores continuos**

Estos reactores son dispositivos en los que de manera continua se alimentan los reactivos y de la misma forma se extraen los productos, este tipo de reactores se basan en un flujo recorriendo el interior del reactor que entra en contacto con un catalizador sólido si es un proceso heterogéneo, o de igual forma se mezclan los reactivos y el catalizador en una corriente que es sometida a diferentes condiciones como presión, temperatura y agitación por mencionar algunas, las cuales determinan el rendimiento del proceso. De hecho, el tiempo de interacción de los reactivos dentro del reactor es tan fundamental que un cambio en este puede alterar la conversión de productos, una manera en que este tiempo puede ser modificado es aumentando el volumen del reactor, esto demostraría la dependencia de los sistemas continuos a la cantidad de reactivos que pasan por unidad de volumen [52].

Los reactores continuos CSTR, PFR y PBR, a pesar de operar bajo las mismas condiciones de operación su metodología puede no tomar el mismo rumbo en el diseño de estos, por ejemplo, mientras un reactor PBR basa su dimensionamiento en función de la masa catalítica para un PFR se debe tomar en cuenta el volumen, de manera general se comparan las variables a tomar en cuenta para el dimensionamiento de reactores continuos en la figura 8:

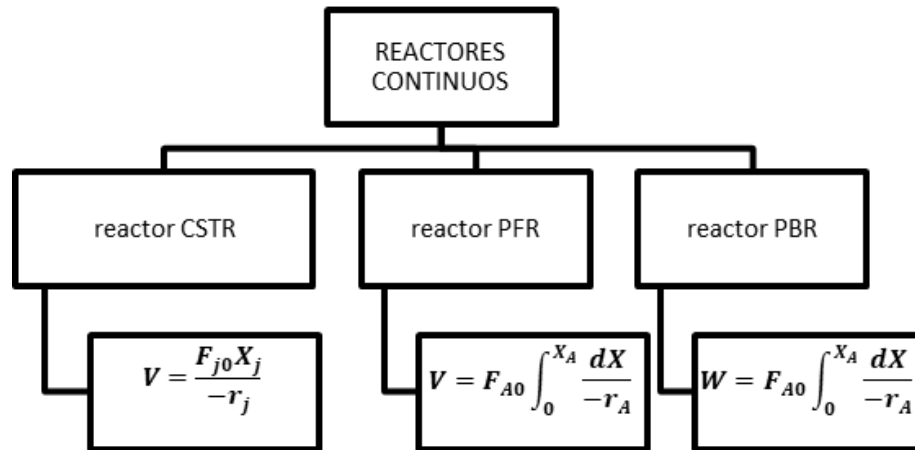


Figura 8. Comparación de diseño de reactores continuos

### 2.1.5. Rapidez de reacción en reactores continuos

La velocidad de una reacción se ve afectada por la presencia de catalizadores, la mayoría de ellos sólidos y a nivel industrial estas reacciones para la obtención de nuevos compuestos juegan un papel muy importante. Debido a esa gran importancia se busca desarrollar teorías mediante las cuales se puedan obtener ecuaciones cinéticas de reacción que nos permitan describir y comprender los fenómenos que ocurren dentro del reactor.

Para poder estudiar la cinética de reacción se puede partir de cualquier tipo de reactor, siempre y cuando se conozca el esquema de contacto. Considerando que se tienen un reactor continuo, se considera que es diferencial cuando la velocidad de reacción es constante en todos los puntos

del reactor, dado que las velocidades de reacción dependen de la concentración, estas mediciones se realizan en el estado estable [50].

Para el análisis de la velocidad de reacción, la ecuación de diseño de flujo pistón de acuerdo con el Levenspiel queda de la siguiente manera:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{Ain}}^{X_{Aout}} \frac{dX_A}{-r'_A} = \frac{1}{(-r'_A)_{media}} \int_{X_{Ain}}^{X_{Aout}} dX_A = \frac{X_{Aout} - X_{Ain}}{(-r'_A)_{media}} \quad (1)$$

Donde  $W$  es el peso del catalizador,  $F_{A0}$  es el flujo molar de A en la entrada (mol de A/ s),  $X_{Aout} - X_{Ain}$  son las conversiones de la especie A en la salida y entrada del reactor y  $-r_A$  es la velocidad de reacción en mol A/m<sup>3</sup> s.

A partir de esta ecuación 1, obteniendo datos de velocidad de reacción-concentración, es posible deducir una ecuación de velocidad. Ahora bien, considerando una cinética de primer orden, la velocidad de reacción basada en el volumen de las pastillas de catalizador se puede expresar de la siguiente manera:

$$-r''''_A = -\frac{1}{V_P} \frac{dN_A}{dt} = k'''' C_A, \left[ \frac{\text{moles reaccionando}}{\text{m}^3 \text{s} \text{ sólido}} \right] \quad (2)$$

Donde  $-r_A$  es la velocidad de reacción en mol A/m<sup>3</sup> s,  $N_A$  es el flujo molar,  $k''''$  es la constante cinética y  $C_A$  es la concentración de A.

### 2.1.6. Transferencia de masa y módulo de Thiele

Estudios anteriores del grupo de investigación examinaron el coeficiente de transferencia de masa promedio en un lecho empacado, que se encontraba en unidades de concentración. Este coeficiente de transferencia de masa expresa continuamente los fenómenos de transferencia de masa desde la entrada hasta la salida del tubo del reactor empacado. Ahora bien, para este caso, la ecuación continua en términos cilíndricos es [81]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial (r N_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right] = -r_A \quad (3)$$

Donde  $N_{Ar}$ ,  $N_{A\theta}$ ,  $N_{Az}$ , representan el flujo molar de A en direcciones radial, angular y axial, respectivamente.  $C_A$ , es la concentración de A y  $-r_A$  es la velocidad de reacción en mol A/m<sup>3</sup> s.

Dejando de lado los componentes radiales y angulares y asumiendo condiciones de estado estable, la ecuación 3 se reduce a la siguiente ecuación:

$$\left[ \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right] = -r_A \quad (4)$$

Como ya menciono anteriormente, la velocidad de reacción en un reactor diferencial se puede calcular fácilmente, por lo tanto, integrando la ecuación 1 y considerando el volumen del catalizador tenemos la ecuación de diseño de la siguiente manera:

$$-r_A = \frac{F_{A0}X}{V} \quad (5)$$

Donde,  $F_{A0}$  es el flujo molar de A,  $-r_A$  es la velocidad de reacción y V es el volumen del catalizador.

Ahora bien, asumiendo una cinética de primer orden tenemos la ecuación 6

$$-r_A''' = k'''C_A \quad (6)$$

Y sustituyendo en la ecuación 5, tenemos que:

$$k'''C_A = \frac{F_{A0}X}{V} \quad (7)$$

Por otra parte, se ha reportado que el módulo de Thiele permite calcular la resistencia de la difusión en los poros y el Levespiel presenta la manera en que el descenso progresivo de la concentración al moverse hacia el interior del poro depende del módulo de Thiele ( $M_T$  o  $M_L$ ) y se tiene que el módulo de Thiele se expresa de la siguiente manera:

$$M_T = L\sqrt{k'''/D_e} \quad (10)$$

Donde  $L$  es la distancia fraccional dentro del poro y  $D_e$  es la difusividad efectiva.

Así mismo se define el factor de eficacia del catalizador (magnitud  $\xi$ ) de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{\bar{r}_A, \text{ con difusión}}{r_A, \text{ sin resistencia a la difusión}} \quad (8)$$

Donde  $\bar{r}_A$  es la velocidad real media de reacción dentro del poro y  $r_A$  es la velocidad sin tener en cuenta la disminución por la difusión en el poro. Considerando que para reacciones de primer orden  $\mathcal{G} = \frac{C_A}{C_{As}}$  y debido a que la velocidad es proporcional a la concentración, al calcular la velocidad promedio en el poro se obtiene la siguiente relación:

$$\mathcal{G}_{\text{primer orden}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (9)$$

Thiele y Aris relacionan  $\mathcal{G}$  con  $M_T$  para las distintas formas de partícula y esta relación al graficar  $\mathcal{G}$  contra  $M_T$  nos permite determinar la resistencia de la difusión en los poros, si el módulo de Thiele se encuentra por debajo de 0.4, no se presenta difusión en el poro y si por el contrario se encuentra por encima de 4 se tiene que hay efectos fuertes de difusión en el poro.

## **CAPÍTULO III**

### **3. METODOLOGÍA DE TRABAJO**

#### **3.1. Metodología general.**

Como se puede observar en el esquema de la figura 9 se presenta la metodología que se llevó a cabo para esta investigación, consta de cuatro fases, durante la primera fase se describe lo relacionado a la síntesis del catalizador, del cual se prepararon cuatro muestras distintas, variando la concentración molar de los precursores de silicio y fósforo con el fin de obtener muestras con diferentes contenidos de fósforo; la segunda fase presenta las diferentes técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, la tercera contiene el procedimiento para llevar a cabo la deshidratación-deciclización del THF para obtener 1,3-butadieno en un reactor continuo, así como las condiciones de dicha reacción y por último la fase 4 presenta la evaluación de la cinética y transferencia de masa.

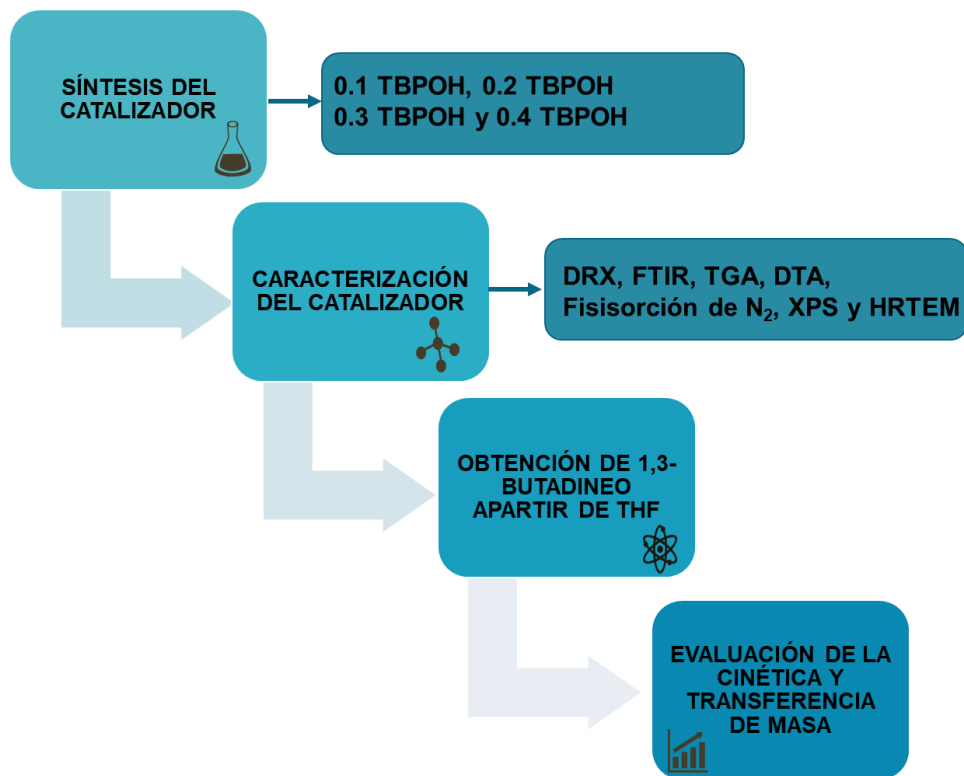


Figura 9. Metodología general del trabajo de investigación.

### 3.1.1. Síntesis de la zeolita P- SPP por el método hidrotérmico

Para la síntesis del catalizador zeolita tipo P-SPP se prepararon 4 muestras diferentes variando la relación molar  $\text{SiO}_2$ : TBPOH, para poder cambiar la concentración de fósforo. Se utilizó como precursor del silicio, el tetra etilo de ortosilicato (TEOS, 98%, Sigma Aldrich) y el hidróxido de tetra butilfosfonio (TBPOH, 40%, Sigma Aldrich) como plantilla, este último, además de ser el agente director de estructura, es al mismo tiempo el precursor del fósforo, por lo que esta concentración se varió para tener diferentes concentraciones de fósforo. Las relaciones moleras fueron las siguientes: 1  $\text{SiO}_2$ : x TBPOH:

10H<sub>2</sub>O: 4 EtOH, donde x= 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 de acuerdo con la relación molar requerida para variar el contenido de fósforo.

La metodología empleada [21], se llevó a cabo en un matraz de 3 bocas se colocó el TEOS y se agregó el TBPOH gota a gota, mientras se mantenía en agitación a temperatura ambiente (25 °C), en seguida se adicionó agua desionizada para llevar a cabo la etapa de la hidrolisis. La solución se mantuvo en agitación durante 12 horas hasta formar un sol claro. Posteriormente se colocó en una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón para llevarlo al tratamiento hidrotérmico, que se llevó a cabo en un horno precalentado a 120 °C durante 48 horas, es en esta etapa del proceso donde se lleva a cabo el crecimiento rotacional, para formar el arreglo característico en forma de castillo de naipes. El producto obtenido se lavó con agua desionizada y mediante centrifugación repetida a 11,000 rpm durante 20 minutos y decantación se separó el sólido del sobrenadante, hasta que el pH del sobrenadante fue inferior a 9, con el fin de eliminar el exceso de cationes en la muestra. El sólido obtenido se secó a 70 °C durante 12 horas y finalmente la muestra se secó 550 °C para eliminar la plantilla y definir la estructura cristalina de la zeolita P-SPP. Dicho proceso se aprecia mejor en el esquema de la figura 10. Las muestras fueron etiquetas de la siguiente manera: 0.1 TBPOH, 0.2 TBPOH, 0.3 TBPOH y 0.4 TBPOH.

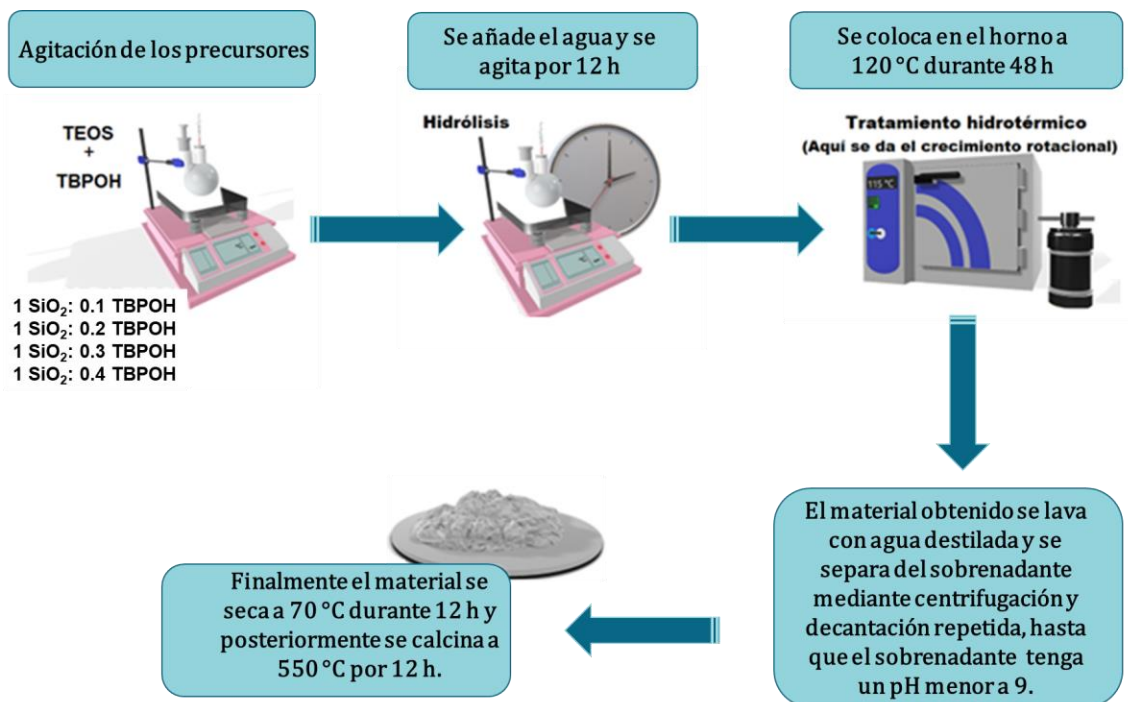


Figura 10. Pasos de la síntesis de zeolita P-SPP por el método hidrotérmico.

### 3.1.2. Caracterización de la zeolita P- SPP

#### 3.1.2.1. Difracción de Rayos X

Mediante Difracción de Rayos X (DRX) se llevó a cabo la caracterización para determinar las fases cristalinas de la zeolita sintetizada y se utilizó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. Las condiciones a las que se corrieron las muestras fueron con una escala de 2 teta ( $2\Theta$ ), de 5° a 90°, con un tamaño de paso de 0.20° y un tiempo de paso de 4 segundos, a una temperatura de 25 °C. La identificación de los picos en cada difractograma se realizó con ayuda de las fichas del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### **3.1.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier**

La identificación de los grupos funcionales en los catalizadores se realizó utilizando la técnica de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), dichos estudios se realizaron en un equipo modelo Espectrofotómetro FTIR Spectrum 100 Optica, de la marca Perkin- Elmer. Los análisis se realizaron haciendo un barrido sobre los polvos de 350 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando una celda de ATR con 50 exploraciones y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.1.2.3. Análisis térmicos**

Con la finalidad de analizar los eventos térmicos que tienen lugar durante el proceso de calcinación para eliminar la plantilla hasta obtener el catalizador tipo P-SPP, se realizó un análisis térmico mediante un equipo de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, por sus siglas en ingles TGA y DTA. Dichas pruebas se llevaron a cabo en un equipo marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-177, las condiciones que se siguieron fueron, una rampa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ) hasta 700  $^{\circ}\text{C}$  y una atmosfera de aire extra seco con un flujo de 100 mL/min.

### **3.1.2.4. Fisisorción de nitrógeno**

Para analizar las propiedades físicas de los catalizadores se llevó a cabo el

análisis superficial y textural mediante fisisorción de nitrógeno, a partir de dicho estudio se obtuvieron áreas superficiales, volumen de poro y distribución del tamaño de poro de cada una de las muestras. El equipo utilizado es un micromeritics, TriStar II Plis. Primeramente, se desgasificaron las muestras (50 mg), a una temperatura de 200 °C durante 24 horas, posteriormente se obtuvieron las isothermas de N<sub>2</sub> a 77 K. Mediante el método BET se determinó el área superficial, por el método BJH, el volumen de poro y finalmente se obtuvo la distribución de los tamaños de poro de cada uno de los catalizadores.

#### **3.1.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

Mediante la técnica de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se determinó el estado químico del silicio y fósforo en la superficie de cada una de las muestras. Las pruebas de XPS fueron realizadas en un equipo K-Alpha de Thermo Scientific, con punto de rayos X de 400 nm. Utilizando como fuente de excitación una pistola tipo Al K Alpha, tamaño de punto 400 µm. Modo analizador, CAE, con un paso de energía de 50.0 eV y el tamaño de paso de energía de 0.100 eV. Las deconvoluciones de las muestras fueron realizadas mediante el software peakfit™, realizando un ajuste no lineal de curva por mínimos cuadrados utilizando la forma del pico Gaussiano como funciones deconvolutivas. La sustracción de fondo se realizó utilizando una lineal base como corrección.

### **3.1.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución**

Para obtener las imágenes de la estructura cristalográfica de cada una de las muestras se llevó a cabo el análisis por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). La preparación de la muestra se llevó a cabo colocando en agitación 6 mg de la muestra con 5 ml de etanol (99.5%, J.T. Baker). Posteriormente se añadió una gota de esta solución en una rejilla de cobre con encaje de carbón y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan G2 80-300.

### **3.1.2.7. Análisis elemental por absorción atómica**

A fin de determinar la concentración de fósforo en el catalizador se realizó el análisis elemental en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Thermo SCIENTIFIC, iCE 3000 SERIES II, AA Spectrometer, operando a una longitud de onda de 248.3 nm y una corriente de 5 mA utilizando 100 mg de muestra.

### **3.1.3. Evaluar la actividad catalítica de la zeolita P-SPP en la obtención de 1,3-butadieno**

#### **3.1.3.1. Descripción general del sistema de reacción**

La reacción de deshidratación-deciclización del tetrahidrofurano (THF) para obtener 1,3-butadieno se llevó a cabo siguiendo algunas condiciones reportadas en el trabajo de O. Abdelrahman *et al.* (2012), quienes han reportado la selectividad más alta hacia el producto de interés. La figura 11 presenta el diagrama de flujo del proceso. La primera fase del proceso consiste en la sección de vaporización del THF, el cual se encuentra en fase líquida, consiste en una cámara de vaporización de acero inoxidable de 7 cm de diámetro por 13 de alto, consta de una entrada y una salida, dentro contenía un frasco de vidrio de 2.5 cm de diámetro por 2.5 cm de alto en el que se colocaron 0.5 ml de THF líquido. Posteriormente esta cámara de vaporización se colocó en un baño frío a 3 °C con el fin de controlar la vaporización del THF. Utilizando el nitrógeno como gas inerte acarreador, se conduce el THF a la cámara de mezclado, que consiste en una esfera de vidrio, la cual recibe el THF gas y con ayuda de un regulador del flujo se controla la concentración de THF en fase vapor que entra a la siguiente sección que es el sistema de reacción, manteniendo un flujo de 200 ml/min con una concentración de entrada de 500 ppm de THF en fase vapor. La reacción se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fluidizado de acero inoxidable 316 cédula 10 de 1/4" de diámetro y 10 cm de largo. Dentro del reactor se colocaron 200 mg del catalizador entre dos tapones de fibra de

vidrio, para evitar el arrastre del catalizador en el sistema. El reactor está equipado con un horno eléctrico marca SASABE, modelo Fusion 8/9, el cual fue programado para llevar a cabo la evaluación de la actividad catalítica de las zeolitas P-SPP para la obtención del 1,3-butadieno a diferentes temperaturas 250, 300, 350 y 400 °C., Para el control de la temperatura se colocó un termopar tipo K directamente a la entrada del reactor el cual era monitoreado mediante una computadora de escritorio. Antes de iniciar las pruebas de reacción, se alimentó una corriente de nitrógeno durante 4 horas para asegurar la limpieza del sistema. El sistema cuenta con toma de muestras a la entrada y a la salida del reactor para darle seguimiento a la reacción. Todas las pruebas se realizaron a presión atmosférica.

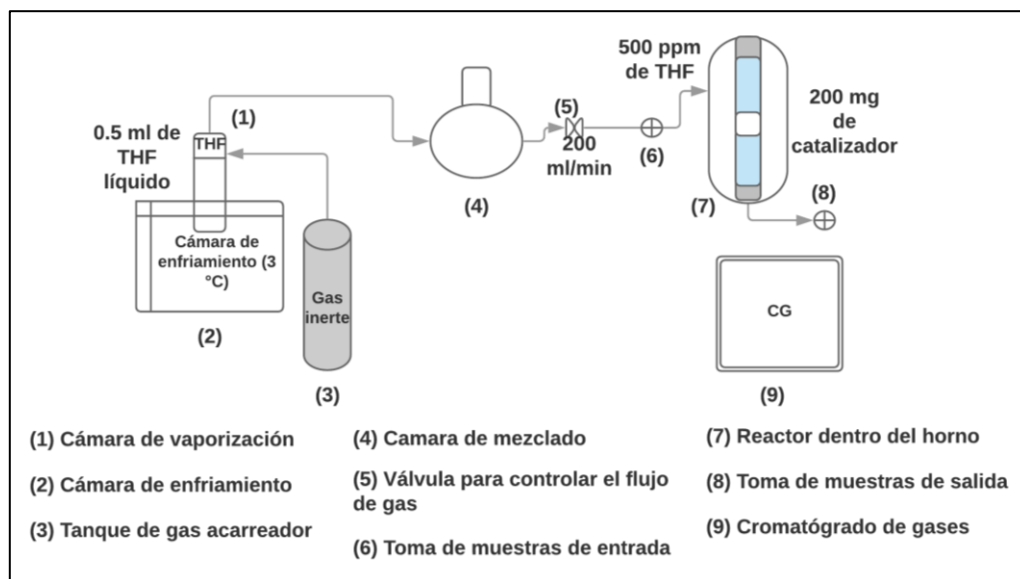


Figura 11. Propuesta del sistema de reacción para la evaluación del catalizador.

### 3.1.3.2. Medición de la concentración de los componentes mediante cromatografía de gases (GC)

Para determinar la concentración de THF a la entrada y salida del reactor, así como la obtención de 1,3-butadieno, se tomaron 0.4 ml de muestra y se inyectaron en un el cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II equipado con inyector de split, un detector de ionización de flama (FID) y una columna DB-624 30m x 0.5mm, 3.00  $\mu$ m (AGILENT). Las condiciones del cromatógrafo para las mediciones fueron las siguientes: temperatura del inyector 250 °C y del detector 300 °C. La temperatura inicial del horno fue 40 °C por 5 min, con dos rampas de calentamiento, la primera rampa fue a 110 °C con 10°C/min y la segunda a 250 °C con 3 °C/min por 3 minutos.

Tal como se describen las mediciones anteriores, se siguió previamente el mismo método para realizar las pruebas de calibración con estándares puros de THF y 1,3-butadieno, (THF 99.9 % Sigma Aldrich y 1,3-butadieno, balance en 15% nitrógeno, INFRA). Relacionando el área de los picos obtenidos en el cromatógrafo de gases con su concentración

Para obtener el porcentaje de conversión, se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{Conversión} = \frac{C_{THF \text{ entrada}} - C_{THF \text{ salida}}}{C_{THF \text{ entrada}}} \times 100 \quad (11)$$

Donde  $C_{THF \text{ entrada}}$  es la concentración de THF a la entrada  $C_{THF \text{ salida}}$  es la concentración de salida del THF.

Y por otra parte a selectividad se calculó como sigue:

$$\% \text{Selectividad} = \frac{C_i}{C_{THF \text{ entrada}} - C_{THF \text{ salida}}} \times 100 \quad (12)$$

Donde:  $C_i$  es la concentración de 1,3-butadieno,  $C_{THF \text{ entrada}}$  es la concentración de THF a la entrada  $C_{THF \text{ salida}}$  es la concentración de salida del THF.

### **3.1.3.3. Pruebas de estabilidad**

Finalmente, se llevó a cabo una prueba de estabilidad durante 24 horas continuas con el catalizador que presentó mayor conversión y selectividad a 250 °C, la prueba se realizó a 250 °C por cuestiones de seguridad. Durante las primeras 12 horas de reacción se tomó muestra cada hora y la última muestra se tomó a las 24 horas, se analizaron en el cromatógrafo de gases y con los resultados obtenidos se llevó a cabo el cálculo de conversión y selectividad.

### **3.1.4. Estudio de la cinética de reacción y transferencia de masa en la obtención de 1,3-butadieno**

#### **3.1.4.1. Estudio de la cinética de reacción**

Para el estudio de la cinética de reacción se realizó el ajuste del modelo de primer orden reportado en la literatura con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos.

La expresión cinética de orden 1, basada en el volumen de fluido se denota de la siguiente manera:

$$-r_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3 \text{ cat}) \cdot \text{s}} \right] = k [\text{s}^{-1}] C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3 A} \right] \quad (13)$$

Considerando que la reacción se llevó a cabo en un reactor empacado como el que se muestra en diagrama de la figura 12.

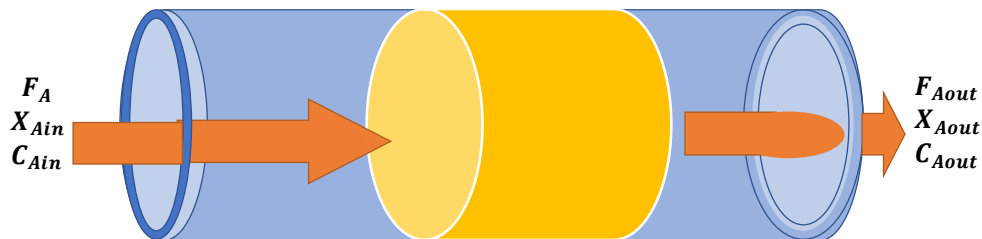


Figura 12. Diagrama de un reactor empacado

La ecuación de diseño se estableció de la siguiente manera:

$$-r_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3 \text{ cat}) \cdot \text{s}} \right] = \frac{F_{A0} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] X}{V [\text{m}^3]} \quad (14)$$

Asumiendo una cinética de primer orden, basada en la unidad de volumen de solido se obtuvo la ecuación 15:

$$r_A''' \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3 \text{ cat}) \cdot \text{s}} \right] = k''' \left[ \frac{\text{m}^3 A}{\text{s } \text{m}^3 \text{ cat.}} \right] C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3 A} \right] \quad (15)$$

Considerando que la concentración de A está dada por la concentración inicial y la fracción convertida y sustituyendo en la ecuación 15, se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{F_{A0}X}{V} = k'''C_{A0}(1-x) \quad (16)$$

Ahora bien, Arrhenius define:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Sustituyendo la ecuación 17 en la ecuación 16 se obtuvo que:

$$\frac{F_{A0}X}{VC_{A0}(1-X)} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (18)$$

Linealizando la ecuación 18 se estableció la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{F_{A0}X}{VC_{A0}(1-X)}\right) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (19)$$

De esta última ecuación fue posible obtener los siguientes parámetros, graficando al aplicar la ecuación de la recta:  $y = m x + b$

$$\text{Pendiente} = -E_a/R$$

$$\text{Intersección} = \ln k_0$$

Ahora bien, se sustituyeron valores en la ecuación de Arrhenius para calcular el valor de  $k'''$ :

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (20)$$

Para obtener  $k'''$  en las unidades  $\left[\frac{m^3 A}{s \cdot m^3 \text{cat.}}\right]$ . Se multiplica por el volumen del gas, se dividió entre el peso del catalizador y se multiplicó por la densidad del catalizador; con el fin de igualarlas a lo establecido por Levenspiel, para posteriormente realizar el cálculo del módulo de Thiele. Por lo tanto, las unidades de  $k'''$  se establecieron de la siguiente manera:

$$k''' = \frac{m^3 \text{ gas}}{s \ m^3 \text{ cat.}}$$

### 3.1.4.2. Evaluación de la transferencia de masa

Posteriormente se calculó la difusividad efectiva para poder realizar el cálculo del módulo de Thiele.

La ecuación para calcular la difusividad efectiva es la siguiente:

$$D_e \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \left[ \frac{D_c \left[ \frac{m^2}{s} \right] \phi_p \left[ \frac{m^3}{m^3} \right]}{\tau \left[ \frac{m}{m} \right]} \right] \quad (21)$$

Donde  $D_c$  es la difusividad combinada,  $\phi_p$  Porosidad del gránulo y  $\tau$  es tortuosidad.

Se sabe que  $D$  contribuye a la velocidad de transporte de masa de reactivos y productos al interior del volumen de poros, por lo que algunos autores sugieren una difusión combinada como una forma más acertada de expresar estos fenómenos difusivos. Por lo tanto, se consideró la siguiente ecuación para  $D_c$ .

$$D_c \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB} \left[ \frac{m^2}{s} \right]} + \frac{1}{D_K \left[ \frac{m^2}{s} \right]}} \quad (22)$$

En donde  $D_{AB}$  = Difusividad de especie "A" en "B" calculada a partir de la teoría de Chapman-Enskog:

$$D_{AB} \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{0.00266T[^\circ K]^{1.5}}{P[atm]M[g]_{AB}^{0.5}\sigma[\text{\AA}]_{AB}^2\Omega_D} \quad (23)$$

Donde P es la presión, M es la masa combinada,  $\sigma_{AB}^2$  es el diámetro de colisión y  $\Omega_D$  es la integral de colisión.

Y para el cálculo de  $D_K$  = Difusividad de Knudsen, se siguió la siguiente expresión:

$$D_K \left[ \frac{m^2}{s} \right] = 9.70 \times 10^3 R_a[m] \left( \frac{T[^\circ K]}{M_A[g]} \right)^{1/2} \quad (24)$$

Donde  $R_a[m]$  es el radio de poro,  $T[^\circ K]$  es la temperatura y  $M_A[g]$  es la masa del catalizador.

Para el caso de la porosidad de granulo se tomó la siguiente expresión:

$$\Phi_p = \frac{\text{volumen de espacio hueco (el volumen de poro)}}{\text{volumen total (el volumen total que pueden adsorber los poros)}} \quad (25)$$

Y para la tortuosidad se consideró la longitud del reactor y lo descrito por Fogler

$$\tau \left[ \frac{m}{m} \right] = \frac{\text{distancia que recorre una molécula entre 2 puntos}}{\text{distancia más corta entre los 2 puntos}} \quad (26)$$

Una vez calculada  $D_e$ , se prosigió a calcular el módulo de Thiele a partir de la siguiente ecuación:

$$M_T = L\sqrt{k''/D_e} \quad (27)$$

Donde  $L$  = longitud característica del poro (m)

Posteriormente se pudo calcular la eficacia del catalizador a partir de la siguiente expresión:

$$\xi_{\text{primer orden}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{A_s}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (28)$$

Obtenidos los valores de  $\xi$  y  $M_T$  se prosiguió a graficarlos a fin de determinar la resistencia de la difusión en los poros.

### 3.1.5. Disposición de los residuos generados

Durante la síntesis de los catalizadores, se obtuvieron residuos que fueron dispuestos en el contenedor tipo D y E, de acuerdo con el reglamento de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Por otra parte, el sistema de reacción se montó dentro de una campana de extracción, la cual estuvo siempre encendida y cerrada mientras se realizaban las pruebas y solo se abría la ventana cuando era necesario tomar la muestra, así mismo el THF utilizado se media dentro de una campana de extracción y utilizando la mascarilla de protección personal para evitar la inhalación de este reactivo.

## **CAPÍTULO IV**

### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1. Zeolita P- SPP sintetizada por método hidrotermal**

##### **4.1.1. Difracción de Rayos X**

En la figura 14, se muestra el patrón de DRX de los cuatro diferentes catalizadores de zeolita P-SPP, de igual forma se comparó con el patrón de una estructura tipo MFI para garantizar que la zeolita P-SPP es de esta misma familia. De acuerdo con lo reportado, los picos en el rango de  $5^\circ$  a  $10^\circ$  en el ángulo de  $2\Theta$  son característicos de este tipo de materiales que muestran una laminilla celular de una sola unidad ortogonalmente conectada de tipo MFI [13].

Las fases de cada catalizador fueron identificadas utilizando la base de datos JCPDS. Se identificaron las fases del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), cuyo arreglo es tetragonal centrado en el cuerpo, así como la del fosfato de silicio ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ) y el heptaóxido de tetra fosforo ( $\text{P}_4\text{O}_7$ ), estas estructuras se pueden observar en la figura 13. Los patrones de cada fase coinciden con las tarjetas JCPDS No. 00-042-0022, JCPDS No. 01-072-0647, JCPDS No. 00-038-0932, respectivamente.

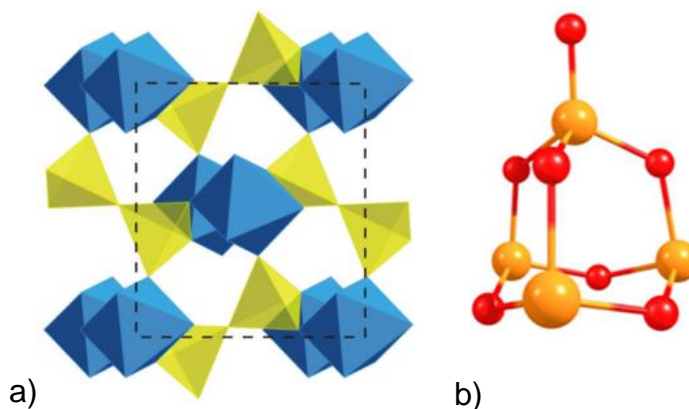


Figura 13. a) Vista normal en plano de la estructura  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , donde los octaedros de  $\text{SiO}_6$  se muestran en color azul y los grupos de tetraedros de  $\text{P}_2\text{O}_7$  en amarillo. b) Estructura cristalina del  $\text{P}_4\text{O}_7$ .

En la figura 14 se puede observar en el patrón de DRX que se presentan picos con intensidad centrada en  $6.2^\circ$ ,  $8.8^\circ$ ,  $15.8^\circ$ ,  $23.1^\circ$ , característicos del  $\text{SiO}_2$ , relacionados a los planos (110), (200), (202), (501) y (114), respectivamente. Para el caso del  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  se presentan picos con intensidad en  $15.2^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $24.5^\circ$ ,  $26.4^\circ$  y  $45.5^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $65^\circ$  característicos de esta fase, relacionados a los planos (011), (-111), (-112), (204). Por último, la fase  $\text{P}_4\text{O}_7$  presenta picos centrados en  $17.7^\circ$ ,  $30.8^\circ$  y  $36^\circ$ , los cuales están relacionados a los planos (020), (131) y (231). Estas mismas señales se han reportado en trabajos anteriores y se pudo observar que coincidían con las fases presentes en cada una de las muestras de zeolita P-SPP y que además confirman que al disminuir la cantidad de TBPOH, como en el caso de la muestra 0.1 TBPOH no se alcanza a definir la estructura cristalina. [59, 60]

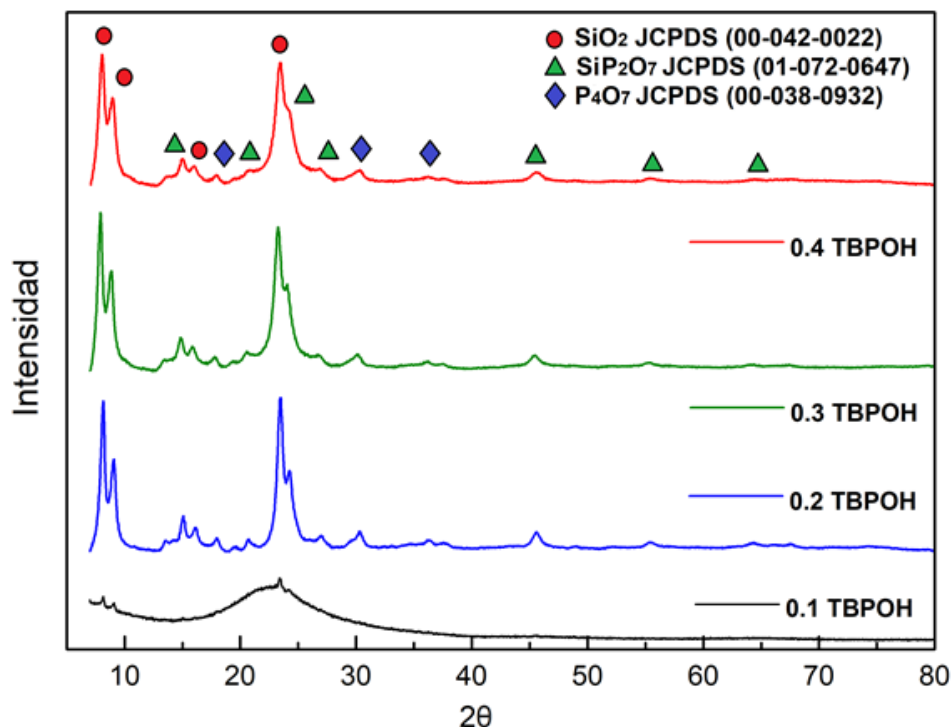


Figura 14. Patrones de Difracción de Rayos X de todas las muestras sintetizadas.

Se puede observar que la muestra con 0.1 TBPOH es todavía muy amorfa en comparación a los espectros obtenidos de las otras muestras (0.2, 0.3 y 0.4 TBPOH), esto se debe a la poca cantidad de agente director de estructura que se agregó, comparadas con las otras muestras, concluyendo que no fue suficiente reactivo para llevar a cabo la síntesis completa de la zeolita SPP, de igual manera no se tienen las señales de las fases en las que está presente el fósforo, debido a que de acuerdo a lo reportado el fosforo esta unido en el marco de la zeolita a través del oxígeno [66].

Mediante el software Origin se calculó el porcentaje de las fases presentes en los catalizadores, para esto se seleccionó y comparó las áreas de los

picos más altos de los patrones de difracción de las muestras 0.2, 0.3 y 0.4 TBPOH, utilizando un cálculo matemático de una ecuación gaussiana, los picos seleccionados fueron los siguientes: 6.2°, 8.8°, 15.2°, 15.8°, 17.7°, 20.3°, 23.1°, 24.5°, 26.4°, 30.8°, 36°, 45.5°, 55° y 65°.

*Tabla 1. Porcentajes de cada fase presente en las diferentes muestras de zeolita P-SPP.*

Muestra	Dióxido de silicio SiO <sub>2</sub>	Fosfato de silicio SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Heptaóxido de tetra fósforo P <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
0.2 TBPOH	70.02 %	24.76 %	5.20 %
0.3 TBPOH	70.95 %	24.66 %	4.38 %
0.4 TBPOH	70.78 %	24.51 %	4.70 %

Analizando el porcentaje de fases, se puede observar que en la muestra con 0.2 TBPOH hay una mayor cantidad de la fase de SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y que los porcentajes de esta fase en las muestras con 0.3 y 0.4 tienen una ligera disminución. De igual manera se observó una ligera disminución en la intensidad de los picos de la fase SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el catalizador 0.4 TBPOH, lo cual se puede atribuir a que cuando hay una menor cantidad de fósforo, las especies de los grupos fosfatos están mejor anclados en el marco de la zeolita lo cual es bueno para la actividad catalítica, pues se ha reportado que los sitios ácidos atribuidos a los grupos fosfatos, incorporados en el marco de la zeolita son responsables del aumento de la selectividad [64,65]. Estos resultados nos permiten definir, si la cantidad de TBPOH que se usa es muy

baja (0.1 TBPOH), no es posible que se forme la estructura cristalina de la zeolita P-SPP, sin embargo, un exceso en la cantidad del fósforo puede provocar una desalineación de la estructura [67].

#### 4.1.2. Análisis elemental por absorción atómica

En los resultados obtenidos del análisis elemental por absorción atómica, se obtuvieron los porcentajes de fósforo en cada muestra. De acuerdo con el cálculo teórico se esperaría observar un aumento en el porcentaje del fósforo presente en cada muestra, sin embargo, aunque dos de las muestras coinciden con lo obtenido teóricamente, es necesario repetir el análisis, para las muestras 0.2 y 0.4 TBPOH, pues en la muestra 0.2 TBPOH que de acuerdo con el análisis por DRX es la que mayor % de las fases con contenido de fósforo tiene, el resultado muestra una cantidad menor en comparación con las muestras restantes.

*Tabla 2. Contenido de fósforo teórico en las diferentes muestras*

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de fósforo (teórico)</b>	<b>Contenido de fósforo (Absorción atómica)</b>
(0.1 TBPOH)	2.34 %	2.72 %
(0.2 TBPOH)	3.87 %	0.26 %
(0.3 TBPOH)	4.95 %	4.57 %
(0.4 TBPOH)	5.76 %	3.35 %

### 4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros FTIR que presentaron las muestras de zeolita SPP con diferentes concentraciones de fósforo se muestran en la figura 15 y las frecuencias de vibración que se han asignado se resumen la tabla 3.

La primera banda alrededor de los  $1220\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si externo de los tetraedros y se puede observar que está presente en todas las muestras. La siguiente señal que se presenta, está en los  $1068\text{ cm}^{-1}$ , se ha reportado que se puede atribuir a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si internos de los tetraedros, pero que de igual manera puede deberse a los enlaces P-O-P [44], de esta manera podríamos relacionarlo a lo ya reportado, pues se ha comprobado que los grupos fosfatos se encuentra dentro del marco de la zeolita SPP y que cuando hay una menor cantidad de fósforo, se encuentran mejor anclados. Esto podría explicar lo que se observa en el catalizador 0.4 TBPOH, pues se nota una pequeña disminución en el ancho de la banda a  $1068\text{ cm}^{-1}$ , que, aunque es muy ligera puede estar relacionado a la cantidad de enlaces P-O-P [63, 64]. Por otra parte, la señal que se presenta a los  $955\text{ cm}^{-1}$ , se encuentra dentro de las bandas características de los enlaces O-Si-O externos en los tetraedros y se observa que en la misma muestra 0.4 TBPOH, disminuye casi por completo y podría ser debido al fósforo no se ancla por completo en el interior quedando sobre la superficie del catalizador, lo que nos podría estar indicando que estos enlaces O-Si-O, desaparecen o

se encuentran de manera diferente [65, 66]. La banda alrededor de los 788  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento simétricas, de los enlaces externos O-Si-O. Estudios han reportado que en las zeolitas es común que se presenten vibraciones de estiramiento simétricas entre 820-750  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen a los enlaces externos de los tetraedros [48]. Finalmente, las señales en 542 y 426  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones del doblamiento del enlace  $\text{SiO}_4$  [44, 49].

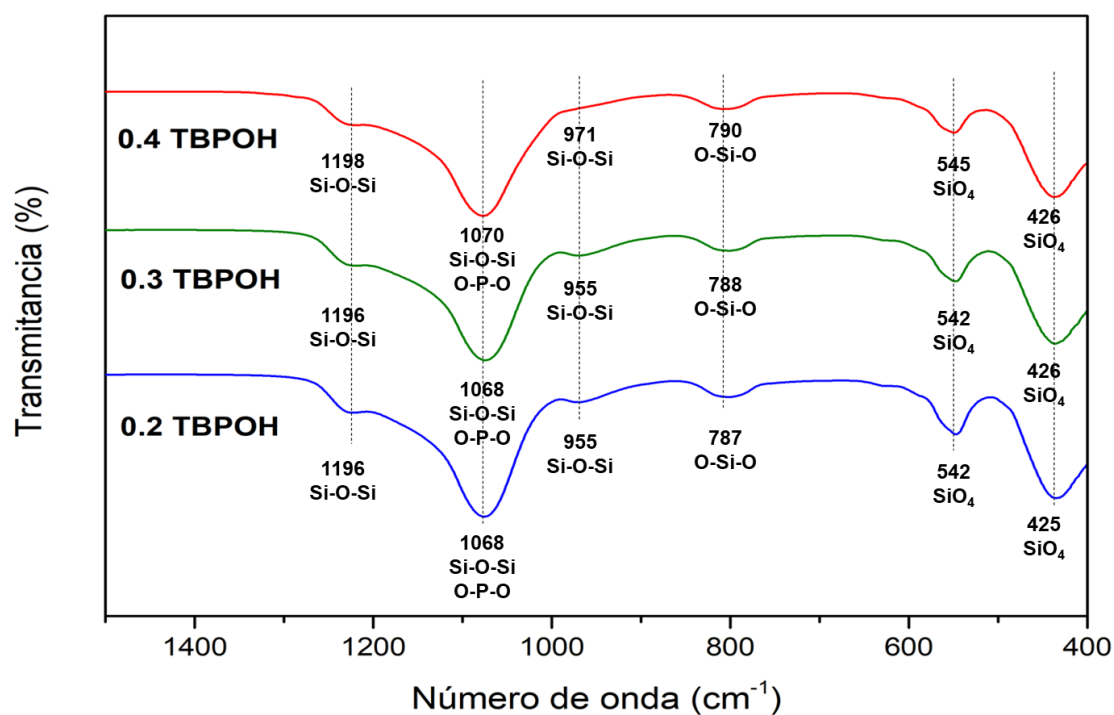


Figura 15. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, muestra de zeolita P-SPP de los diferentes catalizadores.

Tabla 3. Bandas de vibraciones de los enlaces presentes en las muestras de zeolita SPP

Muestra	Señales en número de onda $\text{cm}^{-1}$					
	Si-O-Si	Si-O-Si/ O-P-O	Si-O-Si	O-Si-O	SiO <sub>4</sub>	
	Externos de los tetraedros	Internas de los tetraedros	Externos de los tetraedros	Externos de los tetraedros	SiO <sub>4</sub>	
0.2 TBPOH	1196	1068	955	787	542	425
0.3 TBPOH	1196	1068	955	788	542	426
0.4 TBPOH	1198	1070	971	790	545	426

#### 4.1.4. Fisisorción de nitrógeno

En la figura 16 se muestran las isotermas de adsorción-desorción, así como la distribución de tamaño de poro de las 4 muestras sintetizadas con diferente contenido de fósforo. Para la muestra 0.1 TBPOH se observa una isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC [70] asociada a materiales con mesoporos, se puede observar una pendiente pronunciada en la curva de desorción que inicia alrededor de  $p/p_0=0.75$  paralela a la curva de adsorción, este comportamiento es debido al fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido mismas que resaltan el ciclo de histéresis identificado como tipo H1, el cual se atribuye a mesoporos con morfologías tipo cilindros y que tienen distribuciones de poros muy angostas [71, 72].

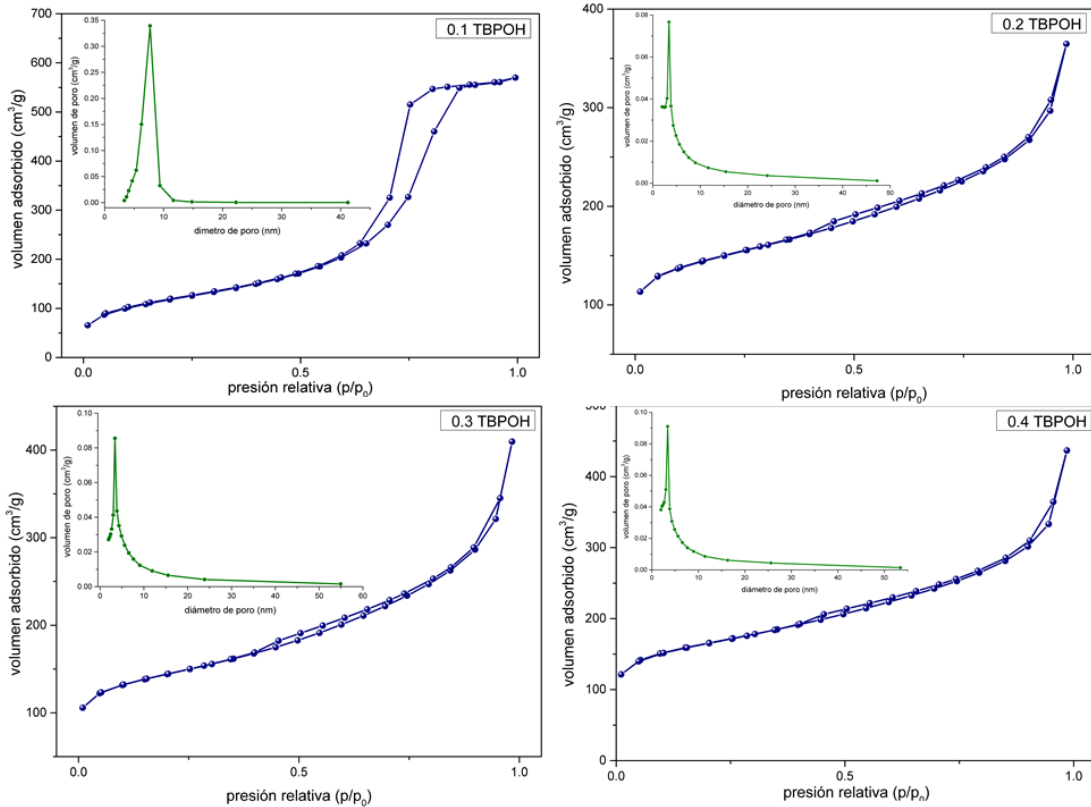


Figura 16. isothermas de adsorción y distribución de poro de las zeolitas sintetizadas.

Para las muestras 0.2, 0.3 y 0.4 TBPOH, se observa una histéresis tipo H3 característica de trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas [73] lo cual es lógico al tratarse de una zeolita autopilareada. El comportamiento de las ramas de adsorción-desorción es diferente en la muestra 0.1 TBPOH en comparación a las muestras 0.2, 0.3 y 0.4 TBPOH que tienen un aumento en el contenido de fósforo, esta diferencia podría ser atribuida a que al haber una menor cantidad de TBPOH, que además de ser precursor del fósforo, es la plantilla, no se logra tener una reacción completa, para la formación de la zeolita P-SPP [74,75].

En la tabla 4 se presenta el resumen de las propiedades texturales para las cuatro muestras de zeolitas sintetizadas y se puede observar que hay una disminución en el tamaño de poro, esto se puede atribuir a que los fosfatos se conectan al marco de la zeolita y se ha reportado que estos grupos son responsables de una disminución en el volumen de poro, lo cual concuerda con lo analizado en DRX, donde se mencionó que al haber una menor cantidad de fósforo, las especies de los grupos fosfatos están mejor anclados en el marco de la zeolita [69] y esto se puede observar en el catalizador 0.2 TBPOH, pues muestra un volumen de poro menor en comparación con los catalizadores 0.3 y 0.4 TBPOH. Por otra parte, podemos ver un aumento del área superficial del catalizador 0.2 TBPOH, después una ligera disminución a 475 m<sup>2</sup>/g en 0.3 TBPOH y finalmente un aumento del 24% en el catalizador 0.4 TBPOH de acuerdo con los análisis BET. Se ha demostrado que en las zeolitas sintetizadas con silicio, sin la presencia de aluminio y con contenido variado de fósforo se presenta un aumento del área superficial lo cual puede ser atribuido al tipo de enlaces que forma el fósforo en la matriz silicio-oxígeno, debido a que el fósforo es un elemento divalente y su interacción electrónica podría favorecer la aparición de defectos o la creación de algunas vacancias en la red durante la formación de los aglomerados estructurales promoviendo la porosidad [76, 77], misma que se ve reflejada en la cantidad absorbida de nitrógeno durante los análisis, en la figura 14 se puede observar que en las zeolitas que presentan la misma geometría de poros 0.2, 0.3 y 0.4 TBPOH, existe un incremento de la capacidad de adsorción con el

contenido de fósforo presente, este aumento se pueden atribuir al ensanchamiento de las nano hojas de la estructura MFI [78,79,80].

En general la reducción en los tamaños de poros se atribuye a que los fosfatos están conectados en el marco de la zeolita y se ha reportado que esta disminución en el volumen de poro forma barreras para la difusión, disminuyendo la formación de especies intermediarias y restringiendo la formación de isómeros, por lo que se les atribuye el aumento de la selectividad a los grupos fosfatos conectados al marco de la zeolita [59,64,77].

*Tabla 4. Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas*

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro BJH (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro BJH (cm<sup>3</sup>/g)</b>
0.1 TBPOH	421	0.87	7.19
0.2 TBPOH	501	0.56	7.13
0.3 TBPOH	475	0.63	7.81
0.4 TBPOH	556	0.67	7.62

#### **4.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

Se realizó el análisis mediante XPS a los catalizadores 0.2 TBPOH y 0.3

TBPOH, frescos (antes de ser usado en la reacción) y usados (después de ser probados en la reacción), para determinar la interacción de los elementos de silicio y fósforo.

La Figura 17 presenta los espectros de XPS de alta resolución de Si 2p de los catalizadores 0.2 TBPOH y 0.3 TBPOH, se observa la señal característica de Si 2p alrededor de los 105 eV atribuida a la fase del SiO<sub>2</sub>, normalmente se presenta en 103.3 eV, pero puede desplazarse a una energía de enlace (BE) mayor cuando se incorpora un elemento como el fósforo [41,67]. En el caso de los catalizadores frescos, se presenta a 105.7 y 105.8 eV para las muestras 0.2 TBPOH y 0.3 TBPOH respectivamente, este pequeño desplazamiento a un valor mayor de BE puede relacionarse por el incremento de la concentración de fósforo [40]. Es importante destacar, que la diferencia en porcentaje de fósforo entre ambos catalizadores corresponde a una decimal en por ciento. Sin embargo, fue suficiente para lograr un desplazamiento en la BE tal como lo han reportado otros autores, quienes han utilizado diferentes concentraciones de fósforo, inclusive hasta un 10% observando este mismo desplazamiento de 1 decimal eV [41], también se ha demostrado que un exceso de P puede provocar un desalineación en la estructura cristalina de la zeolita conformada por tetraedros de Si-O-Si, como se observó en ambos catalizadores [42, 64]. Lo anterior, habla de una buena incorporación de P en los sitios intersticiales en la red, durante la síntesis del material [63, 65]. En este trabajo, no se maneja altos porcentajes, pero si se manejan diferentes concentraciones de P, que pudieran provocar pequeños

cambios en la estructura cristalina de la zeolita, que no fueron posibles de observar por DRX, sin embargo, por XPS de Si 2p, se observa un corrimiento de la BE [65, 66].

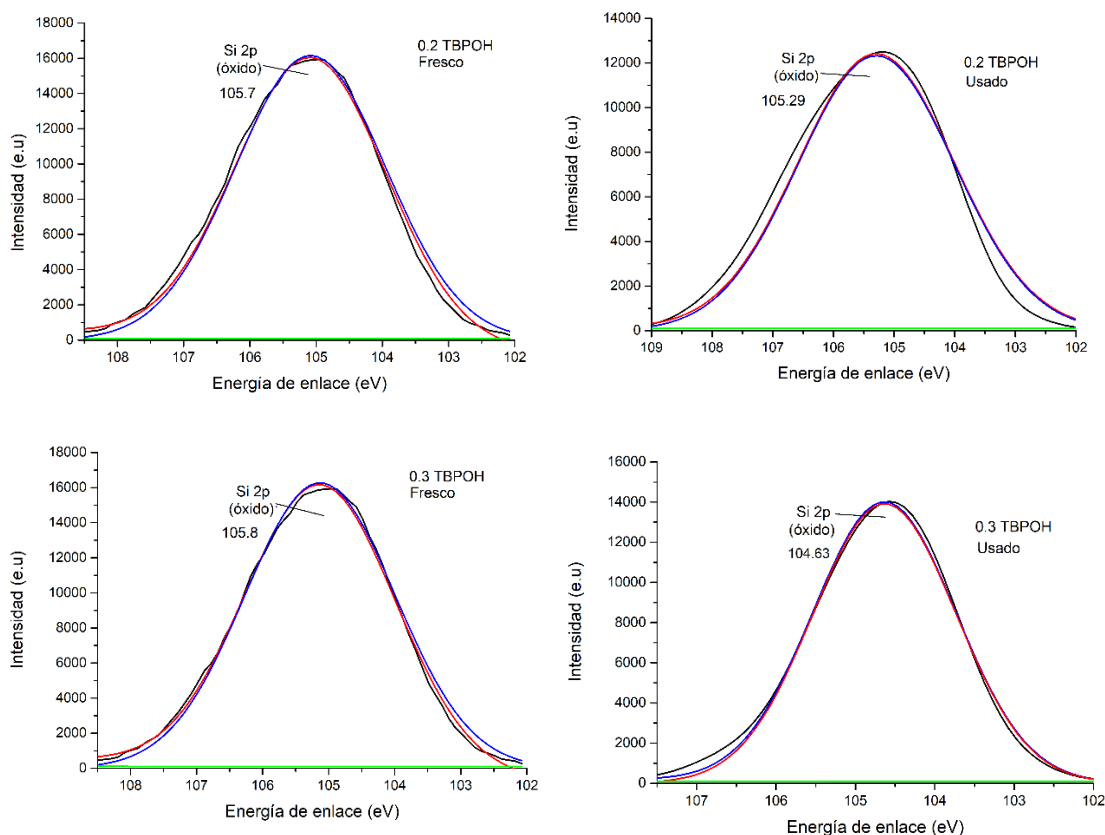


Figura 17. Espectros XPS de Si 2p.

En el caso de los catalizadores usados, la señal de la BE se presentó en 105.29 y 104.83 eV, para 0.2 TBPOH y 0.3 TBPOH, respectivamente. Se observó una disminución en la BE para ambos catalizadores, con una diferencia de 0.41 y 0.97 eV, respectivamente comparadas con los catalizadores frescos. Estos resultados obtenidos están relacionados con la concentración de fósforo, es decir que a mayor concentración P en la estructura, se pierde la estabilidad entre el silicio y oxígeno, debido a que el

fosforo esta unido en el marco de la zeolita a través del oxígeno [66, 67].

La Figura 18 presenta los espectros de XPS de alta resolución de P 2p de los catalizadores 0.2 TBPOH y 0.3 TBPOH frescos y usados, se observan las señales de BE características de P 2p alrededor de 137-136 y 135-134 eV atribuida a los grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y fosfitos ( $\text{PO}_3^{3-}$ ), respectivamente. El catalizador 0.2 TBPOH fresco presento 4 señales, las primeras dos corresponde a los grupos fosfatos en 137.71 y 136.53 eV atribuidos a  $\text{PO}_4^{3-} 2p_{1/2}$  y  $\text{PO}_4^{3-} 2p_{3/2}$  [42] y la señales en 135.44 y 134.87 eV son atribuidas a la señal de  $\text{PO}_3^{3-} 2p_{1/2}$  y  $\text{PO}_3^{3-} 2p_{3/2}$  de los fosfitos [44], [69]. El catalizador con 0.3 TBPOH fresco mostró las mismas señales, con un ligero desplazamiento mayor en la BE. Las señales de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  se presentaron a 137.73 y 136.82 eV, correspondientes a P  $2p_{1/2}$  y P  $2p_{3/2}$ , respectivamente. La señal para los grupos fosfitos se dio en 135.88 y 134.95 eV, señales atribuidas a P  $2p_{1/2}$  y P  $2p_{3/2}$ , respectivamente. Se puede observar, que estas señales presentan un incremento en su BE comparado contra el 0.2 TBPOH, como también se observó para el XPS de Si y que como ya se mencionó pudiera ser debido al incremento en la concentración de fósforo [40],[64].

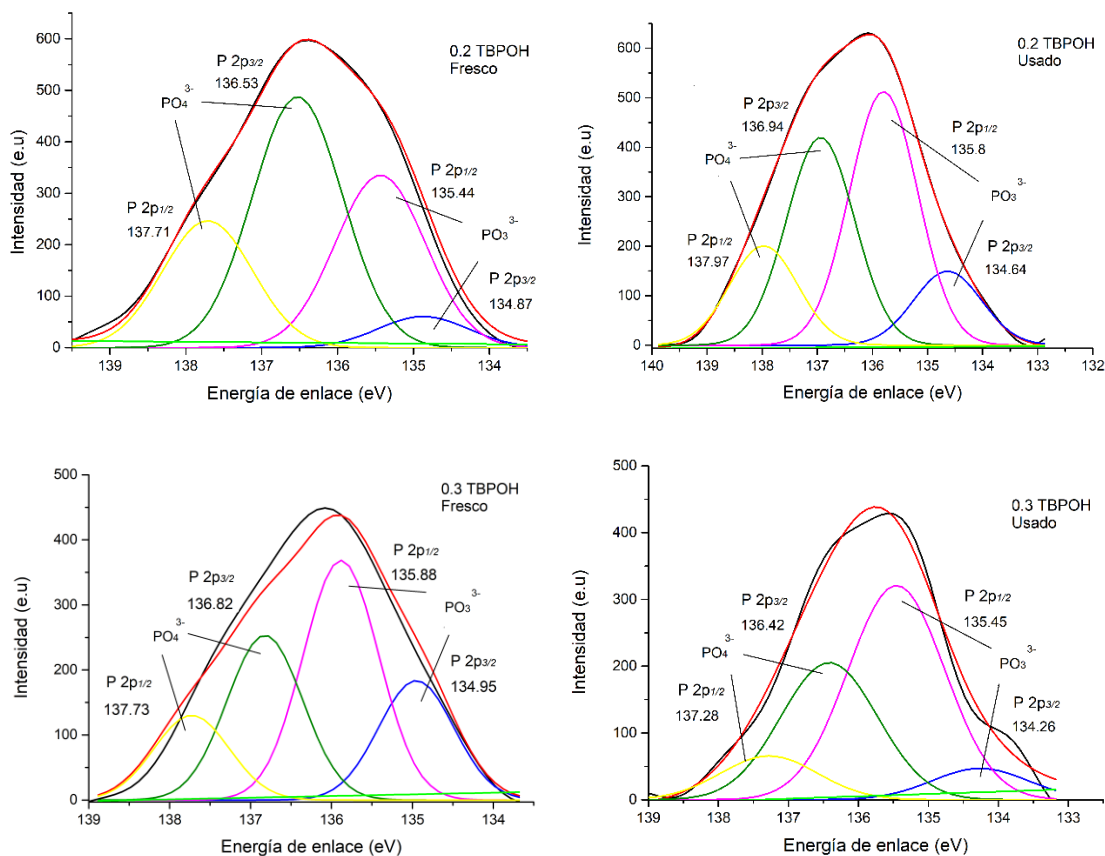


Figura 18. Espectros XPS de P 2p.

En el caso de los catalizadores usados, las señales que presenta el catalizador 0.2 TBPOH y catalizador 0.3 TBPOH son las mismas y se encuentran entre 136-137 y 134-135 eV atribuidas a los grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y fosfitos ( $\text{PO}_3^{3-}$ ), respectivamente [44, 69].

Se puede observar en el catalizador con 0.2 TBPOH usado comparado contra el fresco, que la BE de las señales atribuidas a los fosfatos aumentó 0.26 eV y 0.41 eV para las señales P 2p<sub>1/2</sub> y P 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente, a diferencia del catalizador con 0.3 TBPOH que tuvo una disminución de la BE,

con una diferencia de 0.45 eV y 0.4 para las señales P 2p<sub>1/2</sub> y P 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente, lo cual nuevamente nos evidencia que cuando hay una menor cantidad de fósforo, las especies de los grupos fosfatos están mejor anclados en el marco de la zeolita [65]. Para el caso de los grupos fosfitos, en el catalizador con 0.2 TBPOH la señal correspondiente a P 2p<sub>1/2</sub> tiene un aumento de 0.36 y la señal de P 2p<sub>3/2</sub> tiene una disminución de 0.23. En cuanto a los catalizadores con 0.3 TBPOH, comparando los frescos con los usados, todas las señales tuvieron una disminución en la BE de los grupos fosfitos, la primera señal P 2p<sub>1/2</sub>, tienen una disminución de 0.45 y la señal correspondiente a P 2p<sub>3/2</sub> disminuyó 0.59.

Los resultados obtenidos por XPS, nos permite confirmar la presencia y disponibilidad de los sitios activos, es decir los sitios ácidos atribuidos a los grupos fosfatos, incorporados en el marco de la zeolita en ambos catalizadores [64,65]. Estos grupos fosfatos pudieran estar interaccionando con el reactante durante las pruebas de actividad, ya que en el caso del catalizador 0.2 TBPOH y 0.3 TBPOH se presentó una disminución de 17 y 1 por ciento en las áreas de los picos de las señales de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectivamente, como se puede observar en la tabla 5. En cuanto al área de los picos atribuidos a los PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, estos presentaron un aumento que es equitativo con la disminución de las áreas de los PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, para el catalizador 0.2 TBPOH aumentó 17% y para el catalizador 0.3 TBPOH aumentó 1 %. Probablemente, cuando el THF interactúa con los sitios activos en este caso

con los grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) disponibles en la superficie del catalizador, estos son reducidos a fosfitos ( $\text{PO}_3^{3-}$ ), por lo que a mayor interacción del THF con los grupos fosfatos, mayor actividad catalítica, y una disminución de estos grupos fosfatos e incremento de los grupos fosfitos como se muestra en los resultados de los XPS de los catalizadores usados.

*Tabla 5. Parámetros de las deconvoluciones de los catalizadores de zeolita P-SPP con 0.2 y 0.3 TBPOH*

Catalizador	Pico asignado a cación		Posición (eV)	Área relativa (%)	Suma de las áreas (%)	FWHM (eV)
0.2 TBPOH Fresco	Si 2p	SiO <sub>2</sub>	105.7	100		2.67
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P 2 <sub>p1/2</sub>	137.71	22		1.39
		P 2 <sub>p3/2</sub>	136.53	43	65	1.39
	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	P 2 <sub>p1/2</sub>	135.44	29		1.39
		P 2 <sub>p3/2</sub>	134.87	6	35	1.39
	0.3 TBPOH Fresco	Si 2p	SiO <sub>2</sub>	105.8	100	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		P 2 <sub>p1/2</sub>	137.73	13		1.30
		P 2 <sub>p3/2</sub>	136.82	30	43	1.30
PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>		P 2 <sub>p1/2</sub>	135.88	41		1.30
		P 2 <sub>p3/2</sub>	134.95	16	57	1.30
0.2 TBPOH Usado		Si 2p	SiO <sub>2</sub>	105.29	100	
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P 2 <sub>p1/2</sub>	137.97	15		1.45
		P 2 <sub>p3/2</sub>	136.94	33	48	1.45
	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	P 2 <sub>p1/2</sub>	135.8	40		1.45
		P 2 <sub>p3/2</sub>	134.64	12	52	1.45
	0.3 TBPOH Usado	Si 2p	SiO <sub>2</sub>	104.63	100	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		P 2 <sub>p1/2</sub>	137.28	10		1.62
		P 2 <sub>p3/2</sub>	136.42	32	42	1.62

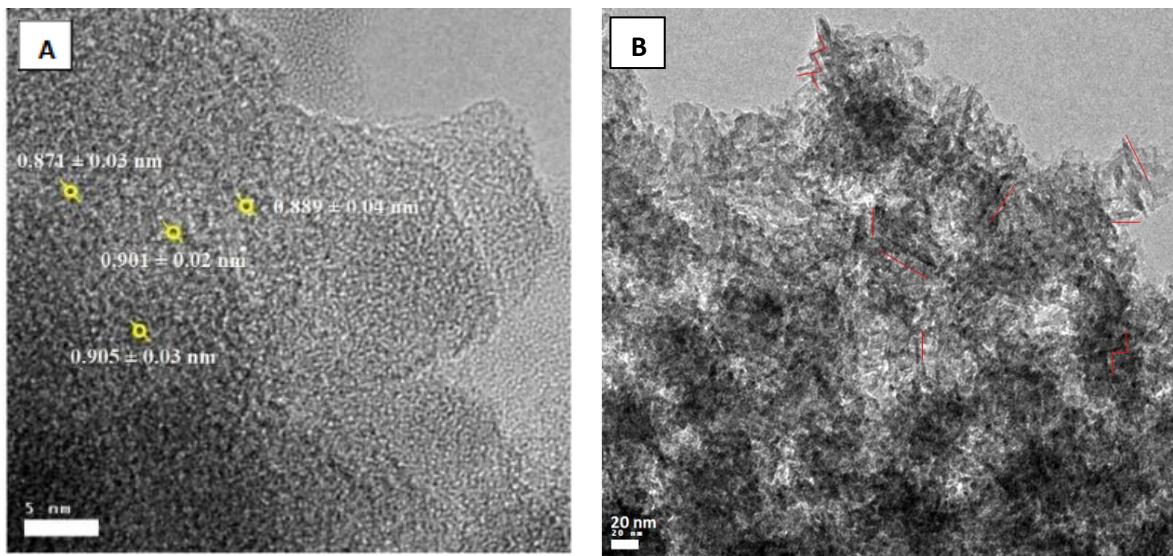
$\text{PO}_3^{-3}$	P 2 <sub>p1/2</sub>	135.45	50		1.62
	P 2 <sub>p3/2</sub>	134.26	8	58	1.62

#### 4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por HRTEM para el catalizador 0.3 TBPOH, en este caso se analizó la muestra obtenida de la primera síntesis, la cual se realizó con un tratamiento hidrotérmico a 115 °C durante 40h, con el fin de comparar posteriormente, con los catalizadores sintetizados a diferentes concentraciones de TBPOH, ajustando estos parámetros del tratamiento hidrotérmico a 120 °C y 48 h. En las micrografías se marcaron líneas con el fin de resaltar el arreglo característico en forma de castillo de naipes.

En la figura 19 (a), se presenta la micrografía de alta resolución, a 5 nm, donde se puede apreciar una población de partículas cristalinas que de acuerdo con lo reportado por otros autores son del tipo MFI [21], se puede observar que presentan una morfología circular, con un tamaño alrededor de 0.9 nm similar a lo reportado como modelo de esferas. Estudios anteriores demostraron que estas nanopartículas de aproximadamente 1 nm existen incluso antes de cualquier tratamiento hidrotérmico y posteriormente tienen un crecimiento para la formación de las nanoplacas de una sola unidad de células de MFI, después del tratamiento hidrotérmico. En la figura 17 (b), se

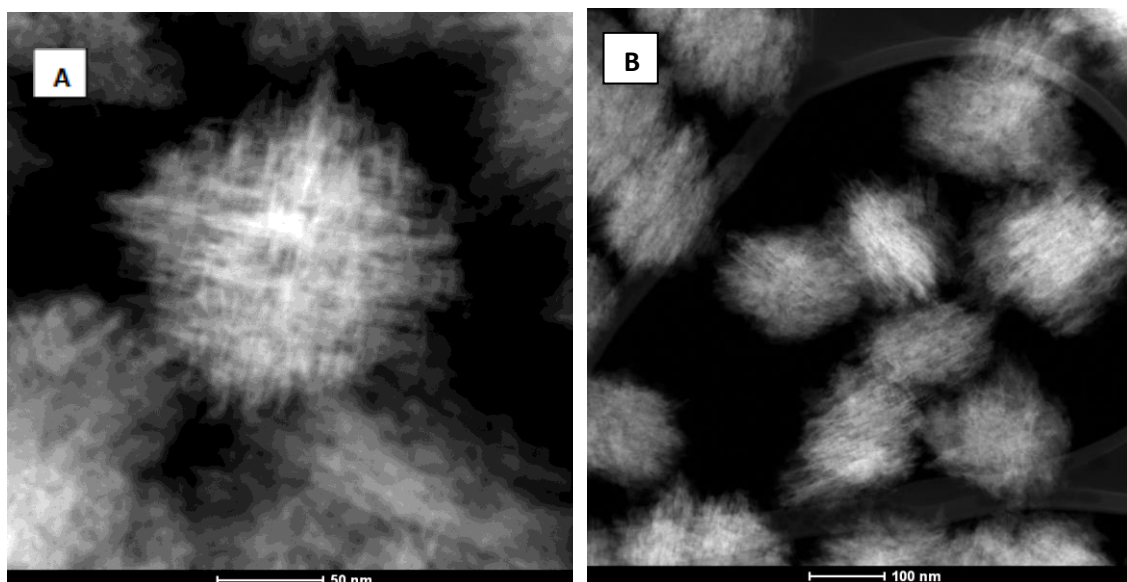
observa la micrografía de alta resolución, a 20 nm, donde se aprecia la formación de nanoplacas o laminillas interconectadas. Se realizó la medición de estas laminillas y presentan una longitud aproximada entre 8 y 10 nm, de acuerdo con estudios anteriormente, laminillas de este tamaño se aprecian después de 10 h de tratamiento hidrotérmico, comenzando el crecimiento rotacional desde las 8.5 h [59]. Si bien ya se aprecia la formación de laminillas con un crecimiento tal que se acomoda en un arreglo similar a un castillo de naipes, la estructura aún no se aprecia definida por completo, pues aún hay laminillas que no están inter conectadas, es por ello por lo que posiblemente en la figura 17 (a) sólo se aprecian partículas cristalinas de un tamaño aproximado a 1 nm, que posiblemente no alcanzaron a crecer lo suficiente, como se ha reportado de 2 nm [60].



*Figura 19. Imagen de HRTEM de la zeolita P-SPP 0.3 TBPOH, sintetizada con el tratamiento hidrotérmico a 115 °C por 40 horas, a) micrografía de alta resolución a 5 nm, b) micrografía de alta resolución a 20 nm.*

Estudios han confirmado que la temperatura y el tiempo, son factores importantes para la síntesis de zeolita P-SPP y que una variación fina en

estos parámetros puede definir mejor la estructura y el inter crecimiento de las laminillas, logrando que estas se interconecten formando ángulos rectos, para llegar al arreglo característico en forma de castillo de naipes y un arreglo mejor definido, lo que facilitará el transporte de moléculas voluminosas contribuyendo a una mayor conversión de los reactivos. De acuerdo con lo reportado después de 48 horas de tratamiento hidrotérmico a 120 °C, se han obtenido estructuras mejor definidas [61]. Esto se puede observar en la figura 20 donde se presentan las imágenes obtenidas por HRTEM para el catalizador 0.2 TBPOH, que de acuerdo con las técnicas de caracterización es el que presenta las mejores propiedades fisicoquímicas y se puede observar un arreglo mejor definido y se aprecia la formación de nanoplacas o laminillas interconectadas, formando el arreglo característico en forma de castillo de naipes.



*Figura 20. Imagen de HRTEM de la zeolita P-SPP 0.2 TBPOH, sintetizada con el tratamiento hidrotérmico a 120 °C por 48 horas, a) micrografía de alta resolución a 50 nm, b) micrografía de alta resolución a 100 nm.*

## **4.2. Deshidratación-deciclización de tetrahidrofurano para la producción de 1,3-butadieno**

### **4.2.1. Pruebas de reacción**

En la figura 21 se presentan los porcentajes de conversión de THF para todos los catalizadores sintetizados. Tal como se mencionó en la metodología se realizó el cálculo para determinar la conversión de cada catalizador. Se evaluó el catalizador 0.1 TBPOH mostrando conversiones de 86, 77, 75 y 76%, a 250, 300, 350 y 400 °C, respectivamente. El catalizador 0.2 TBPOH mostró un aumento en las conversiones al aumentar la temperatura de reacción con porcentajes de 88, 85, 91 y 90 %. Por otra

parte, el catalizador 0.3 TBPOH tuvo conversiones más bajas que las del catalizador anterior pero superiores a las del catalizador 0.1 TBPOH, de 80, 75, 66 y 86%. Finalmente, el catalizador 0.4 TBPOH, también aumento el porcentaje de conversión al aumentar la temperatura de reacción con 73, 75, 78 y 82%, siendo aun así más bajas que las que presentó el catalizador 0.2 TBPOH.

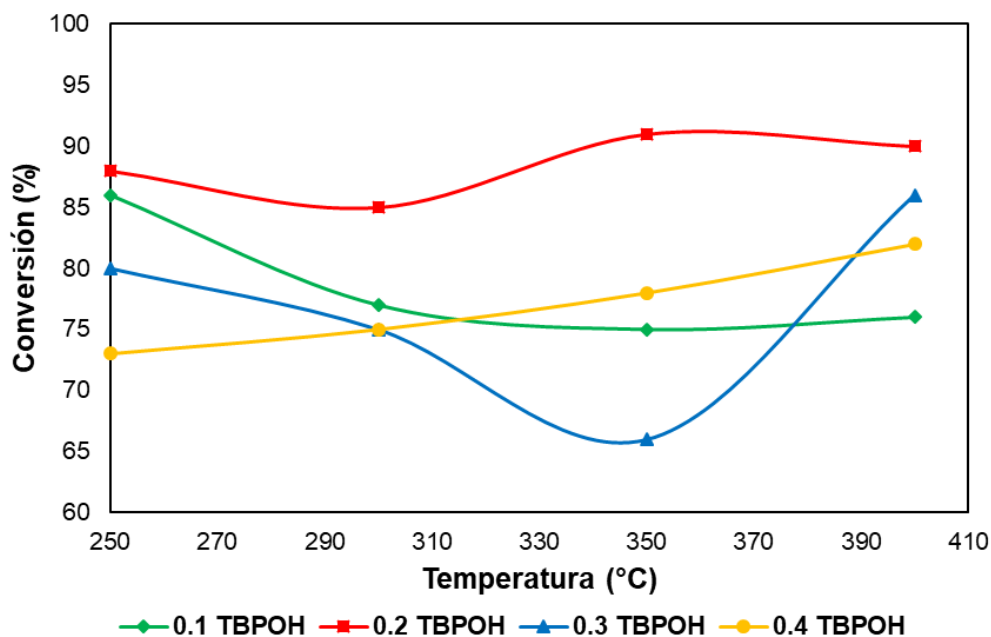


Figura 21. Conversión del THF en presencia de los diferentes catalizadores variando la temperatura.

Se pudo observar que el catalizador 0.1 TBPOH, presento los porcentajes más bajos de conversión en comparación con las otras muestras, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización, este catalizador no presenta la estructura cristalina de la zeolita P-SPP, sin embargo, su conversión no está por debajo del 70% por lo que es importante esperar los resultados de selectividad para determinar que está ocurriendo

en la reacción. En cuanto al catalizador con 0.2 TBPOH, este mostro la mayor conversión de 91% a 350 °C, lo que se puede atribuir a que en este catalizador se demostró en las técnicas de caracterización que los grupos fosfatos estaban mejor anclados en el marco de la zeolita, por lo que de igual manera se espera tener mejores resultados de selectividad. Por otra parte, el catalizador 0.3 TBPOH también mostró porcentajes de conversión elevados e incluso mayores a los reportados con un porcentaje de 86 % a 400 °C [12]. Finalmente, el catalizador 0.4 TBPOH mostró conversiones similares a las del catalizador 0.3 TBPOH con una ligera disminución y menores a las que presenta el catalizador 0.2 TBPOH, lo cual concuerda con lo analizado en las técnicas de caracterización, donde se mencionó de acuerdo con lo reportado, que al haber una menor cantidad de fósforo, como en el caso del catalizador 0.2 TBPOH, hay una mayor disponibilidad de los sitios activos, es decir los sitios ácidos atribuidos a los grupos fosfatos, incorporados en el marco de la zeolita [64,65]. Cabe mencionar que no solo la conversión define la actividad del catalizador, sino también la selectividad.

En los resultados obtenidos de cromatografía de gases, se observó en los cromatogramas la señal atribuida al 1,3-butadieno, por lo que se prosiguió a realizar el cálculo de selectividad hacía el 1,3-butadieno.

En la figura 22 se presentan los porcentajes de selectividad hacía el 1,3-butadieno para todos los catalizadores sintetizados. Se evaluó el catalizador 0.1 TBPOH mostrando porcentajes de selectividad de 6, 8, 11 y 12%, a 250,

300, 350 y 400 °C, respectivamente. El catalizador 0.2 TBPOH mostró un aumento bastante significativo en la selectividad hacía el 1,3-butadieno al aumentar la temperatura de reacción con porcentajes de 38, 41, 55 y 87 %. Por otra parte, el catalizador 0.3 TBPOH tuvo una selectividad similar a la del catalizador con 0.1 TBPOH, pero con un aumento en el porcentaje al aumentar la temperatura, con porcentajes de 10, 11, 30 y 32%. Finalmente, el catalizador 0.4 TBPOH, también presento porcentajes de selectividad menores a los que se obtuvieron el catalizador 0.2 TBPOH, los cuales también se vieron en aumento al aumentar la temperatura de reacción con 8, 9, 15 y 31%.

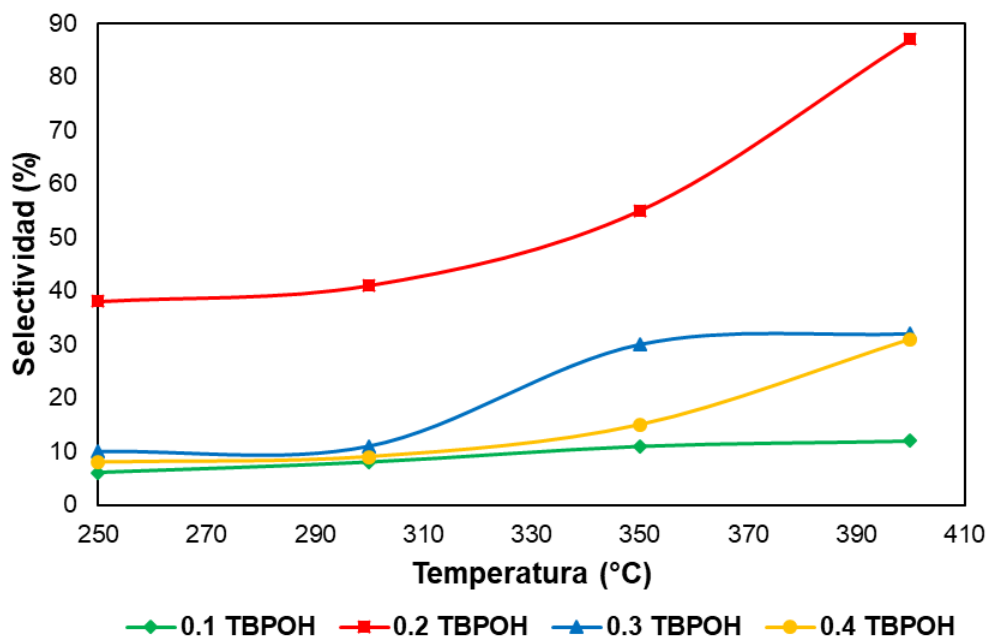


Figura 22. Selectividad hacía el 1,3-butadieno en presencia de los diferentes catalizadores variando la temperatura.

Se pudo observar que el catalizador 0.1 TBPOH presento los porcentajes

más bajos de selectividad, cabe mencionar que este catalizador no presenta la estructura cristalina de la zeolita P-SPP, sin embargo, no presentó conversiones por debajo del 70% por lo que es importante para investigaciones futuras realizar la identificación de subproductos de reacción, pues pudiera estar teniendo selectividad hacía otro producto diferente al 1,3-butadieno. En cuanto al catalizador con 0.2 TBPOH, este mostro la mayor selectividad de todas las muestras sintetizadas, con una selectividad mayor incluso a la reportada [12] de 87% a 400 °C, lo que se puede atribuir a que es en este catalizador en el que se observó que los grupos fosfatos estaban mejor anclados en el marco de la zeolita y que estos grupos fosfatos son los que representan los sitios ácidos encargados de la actividad catalítica del catalizador. Por otra parte, el catalizador 0.3 TBPOH de igual manera mostró porcentajes de selectividad por debajo del 50% pero mayores a los que presenta el catalizador con 0.1 TBPOH, lo cual concuerda con lo observado en las técnicas de caracterización, donde se obtuvieron mejores propiedades fisicoquímicas para el catalizador 0.3 TBPOH en comparación con el catalizador 0.1 y 0.4 TBPOH. Finalmente, el catalizador 0.4 TBPOH mostró selectividades mayores a las del catalizador 0.1 TBPOH, pero menores a las presentadas por el catalizador 0.2 y 0.3 TBPOH. De acuerdo con lo reportado, se ha demostrado que, al haber una menor cantidad de fósforo, como en el caso del catalizador 0.2 TBPOH, hay una mayor disponibilidad de los sitios activos, incorporados en el marco de la zeolita [64,65], por lo que se presenta una mayor selectividad hacía el 1,3-butadieno, sin embargo si la cantidad de la plantilla es menor, como en el caso del catalizador 0.1

TBPOH, no se logra obtener el arreglo característico de la zeolita P-SPP, por lo que se podría atribuir a esto, la baja selectividad de dicho catalizador. Sin embargo, se sugiere para futuras investigaciones la identificación de los subproductos de reacción, pues aunque los catalizadores 0.1, 0.3 y 0.4 presentan selectividades muy bajas, sus porcentajes de conversión son por encima del 70%.

#### **4.2.2. Pruebas de estabilidad del catalizador 0.2 TBPOH**

Los resultados de la prueba de estabilidad se presentan en la figura 21. Se puede observar que la conversión se mantiene relativamente estable por arriba del 80% durante las primeras 9 horas, decayendo a un 66% a la hora 10, lo que posiblemente se debe a una disminución en la concentración de THF, ya que cabe mencionar que cada dos horas se colocaba THF en la cámara de vaporización con el fin de mantener una concentración estable. Posteriormente hay un aumento significativo a 90% de conversión en la hora 11. Por cuestiones de seguridad no fue posible monitorear las siguientes horas, hasta la hora 24, donde observa una conversión más baja de 76%. De manera general, durante las 24 horas de reacción, el catalizador 0.2 TBPOH mostró un buen desempeño, donde aparentemente no hay una desactivación de la fase activa del catalizador.

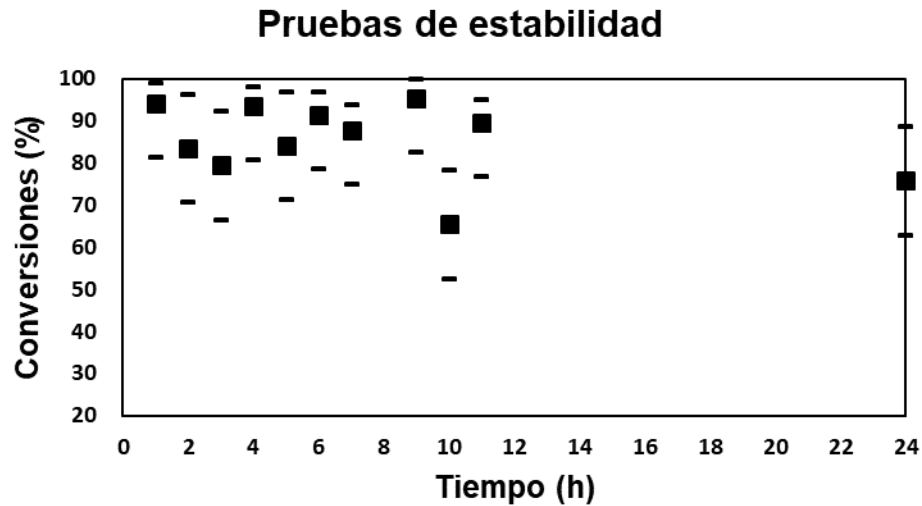


Figura 23. Prueba de estabilidad del catalizador 0.2 TBPOH durante 24 horas a 250 °C.

#### 4.2.3. Ajuste del modelo cinético y evaluación de la transferencia de masa

Con los resultados obtenidos de las pruebas de reacción, se realizó el ajuste del modelo cinético para obtener los parámetros que nos permitieran calcular  $k_0$  y  $k'''$ . En la tabla 6 se muestra el resumen de los valores de  $E_a$  y  $k_0$  de cada uno de los catalizadores obtenidos de graficar la ecuación 19 descrita en la sección 3.1.4.1, la cual se iguala a la ecuación lineal de la recta  $y = b + mx$ . Estos parámetros nos permitieron realizar el cálculo de  $k'''$  de acuerdo a la ecuación 20 de la misma sección y estos resultados también se aprecian en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste del modelo de primer orden.

Catalizador	Ea J/Mol	$k_0$ $s^{-1}$	$k'''$ $\left[ \frac{m^3 gas}{s m^3 cat.} \right]$	Temperatura (° K)
0.1 TBPOH	1004.69	81.34	330.92	523.15
			337.65	573.15
			343.42	623.15
			348.40	673.15
0.2 TBPOH	27991.76	58825.26	483.37	523.15
			847.43	573.15
			1357.70	623.15
			2028.12	673.15
0.3 TBPOH	14509.24	2716.10	662.64	523.15
			846.02	573.15
			1041.65	623.15
			662.64	673.15
0.4 TBPOH	9090.92	835.51	529.57	523.15
			635.49	573.15
			740.61	623.15
			843.71	673.15

Como se puede observar la constante cinética crece directamente proporcional con la temperatura. El análisis dimensional de  $k_0$  y  $k'''$  nos permitió establecer las unidades que coinciden con el Levespiel para posteriormente realizar el cálculo del módulo de Thiele.

Posteriormente se realizaron los cálculos para la difusividad efectiva, a partir de la ecuación 21 descrita en la sección 3.1.4.2 y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros para el cálculo de la difusividad efectiva

DATOS				$\tau$ (tortuosidad)	$D_e \left[ \frac{m^2}{s} \right]$			
Catalizador	volum en de poro	volum en total	$\Phi_p$ (porosidad)		523.1 5 °k	573.1 5 °k	623.1 5 °k	673. 15°k
	$m^3$	$m^3$	$\left[ \frac{m^3}{m^3} \right]$	$\left[ \frac{m}{m} \right]$				
<b>0.1 TBPOH</b>	8.79E- 07	0.0005 7	0.0015434	3	5.03 E-11	5.27 E-11	5.49 E-11	5.71 E-11
<b>0.2 TBPOH</b>	5.63E- 07	0.0003 6	0.0015468		5.00 E-11	5.24 E-11	5.46 E-11	5.67 E-11
<b>0.3 TBPOH</b>	6.33E- 07	0.0004 1	0.0015468		5.48 E-11	5.73 E-11	5.98 E-11	6.22 E-11
<b>0.4 TBPOH</b>	6.75E- 07	0.0004 3	0.0015468		5.34 E-11	5.59 E-11	5.83 E-11	6.06 E-11

Una vez obtenidos los resultados de  $k'''$  y  $D_e$  y conociendo el valor de la Longitud característica para conocer la distancia efectiva a la que se introduce el gas ( $L= R/3$ ) se prosiguió al cálculo del modelo de Thiele basados en la ecuación 27 descrita en la sección 3.1.4.2 y se obtuvieron los valores de la tabla 9.

Tabla 8. Valores calculados para el módulo de Thiele

$M_T$			
<b>0.1 TBPOH</b>	<b>0.2 TBPOH</b>	<b>0.3 TBPOH</b>	<b>0.4 TBPOH</b>
0.00467523	0.008661309	0.007284012	0.006833024
0.00456965	0.008465716	0.007119507	0.006678709
0.00447501	0.008290392	0.006972051	0.006540385
0.00438943	0.008131843	0.006838705	0.006415298

El análisis de dimensiones para las unidades del módulo de Thiele se hizo de la siguiente manera, considerando que debe ser adimensional.

Como ya se mencionó anteriormente hay una relación entre la eficacia de catalizador y el módulo de Thiele, por lo que se calculó a partir del módulo de Thiele la  $\xi$ , con la ecuación 28 de la sección 3.1.4.2, los valores obtenidos se presentan en la tabla 10.

*Tabla 9. Valores obtenidos para la eficacia del catalizador.*

Temperatura (° K)	$\xi$			
	0.1 TBPOH	0.2 TBPOH	0.3 TBPOH	0.4 TBPOH
523.15	0.99999271	0.9999749	0.99998231	0.99998443
573.15	0.99999303	0.9999761	0.99998310	0.99998513
623.15	0.99999332	0.9999770	0.99998379	0.99998574
673.15	0.99999357	0.9999779	0.99998441	0.99998628

Este factor es importante pues nos permitió evaluar la resistencia a la difusión del poro de la reacción. Con los resultados obtenidos de este factor y su relación con el módulo de Thiele, se obtuvo el gráfico de la figura 22.

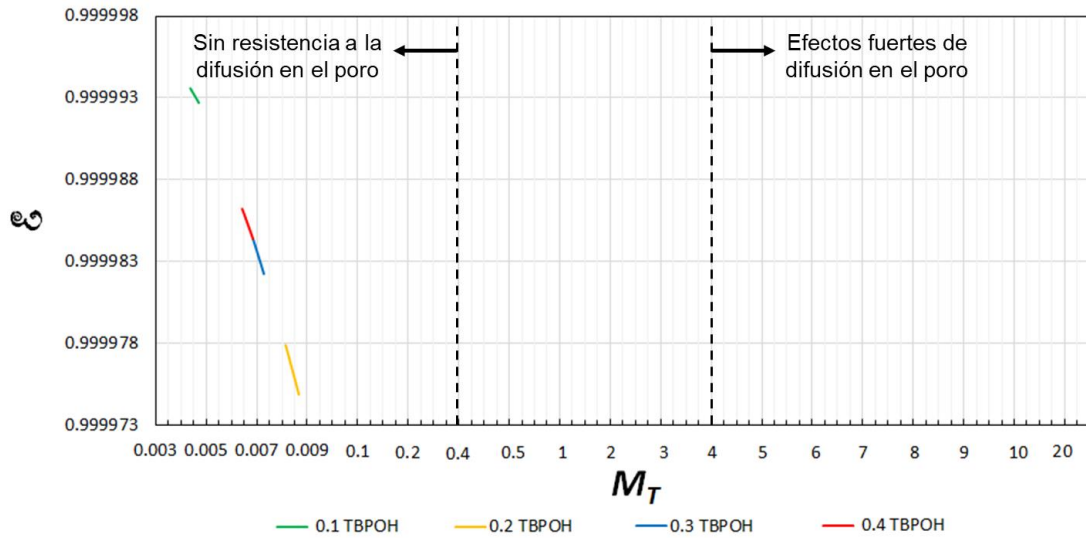


Figura 24. Gráfico del factor de eficacia  $E$  contra módulo de Thiel  $M_T$  (línea verde 0.1 TBPOH, amarilla 0.2 TBPOH, azul 0.3 TBPOH y roja 0.4 TBPOH)

Se puede observar en el gráfico que los valores de  $M_T$  se encuentran por debajo de 0.4 y para estos valores es común observar valores de  $\xi \cong 1$ , lo cual coincide con nuestros resultados. Estos resultados nos permiten ver de qué manera está influyendo la resistencia en los poros sobre la velocidad de reacción, en este los resultados demuestran que los poros presentan una resistencia a la difusión insignificante o nula.

Finalmente, cabe mencionar que el análisis dimensional y los cálculos de manera más detallada de cada una de las ecuaciones utilizadas para el ajuste del modelo cinético y evaluación de la transferencia de masa se muestran en los apéndices.

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron catalizadores de zeolita P-SPP con diferentes contenidos de fósforo, usando como agente director de la estructura hidróxido de tetra butilfosfonio (TBPOH).
- Se concluyó que es posible obtener la fase de la zeolita P-SPP con contenidos de fosforo, usando TBPOH como agente director de la estructura y se confirmaron las fases de la zeolita P-SPP y la estructura característica de este tipo de materiales que muestran laminillas celulares de una sola unidad ortogonalmente conectada de tipo MFI.
- Se encontraron los enlaces Si-O-Si internos y externos de los tetraedros, evidenciando enlaces P-O-P atribuidos a los grupos fosfatos que se encuentran en el marco de la zeolita.
- Se pudo confirmar una reducción en el volumen de poro al aumentar el contenido de fósforo y esta disminución se podría atribuir a que los fosfatos están conectados en el marco de la zeolita.
- Se concluyó que un exceso de fósforo puede provocar una desalineación en la estructura cristalina de la zeolita conformada por tetraedros de Si-O-Si, provocando una desestabilidad entre el silicio y oxígeno, debido a que el fosforo esta unido en el marco de la zeolita a través del oxígeno.
- Se evidencio la presencia de grupos fosfatos y que estos grupos fosfatos son los sitios activos y pudieran estar interaccionando con el reactante

por ello se presenta una disminución en el área de los picos atribuidos a los grupos fosfatos en el catalizador con 0.2 TBPOH después de ser usado en la reacción.

- Se confirmó la presencia de partículas esféricas con un tamaño alrededor de 0.9 nm y se observó la formación laminillas interconectadas que tiene una longitud aproximada entre 8 y 10 nm.
- Así también se confirmó que la temperatura y el tiempo de tratamiento hidrotérmico son factores importantes para la síntesis de zeolita P-SPP y que una variación fina en estos parámetros puede definir mejor la estructura y el inter-crecimiento de las laminillas, logrando que estas se interconecten formando ángulos rectos, para llegar al arreglo característico en forma de castillo de naipes.
- Se demostró que el catalizador 0.2 TBPOH tuvo un mejor desempeño, lo cual nos permite concluir que la relación  $1\text{SiO}_2:0.2\text{TBPOH}$  es la mejor para lograr un arreglo cristalino en forma de castillo de naipes, pero sin llegar al exceso de fósforo, confirmando la presencia y disponibilidad de los sitios activos, es decir los sitios ácidos atribuidos a los grupos fosfatos, incorporados en el marco de la zeolita.
- Se concluyó que la reacción de deshidratación- deciclización de THF para la obtención de 1,3-butadieno usando catalizadores de zeolita P-SPP no presenta resistencia alguna a la difusión en el poro

## REFERENCIAS

- [1] B. M. Murphy and B. Xu, "Foundational techniques for catalyst design in the upgrading of biomass-derived multifunctional molecules," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 67, pp. 1339–1351, 2018.
- [2] L. Filiciotto, A. M. Balu, J. C. Van der Waal, and R. Luque, "Catalytic insights into the production of biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins," *Catal. Today*, vol. 302, pp. 2–15, 2018.
- [3] J. K. Raman and E. Gnansounou, "Furfural production from empty fruit bunch - A biorefinery approach," *Ind. Crops Prod.*, vol. 69, pp. 371–377, 2015.
- [4] S. Farzad, M. A. Mandegari, and J. F. Görgens, "Integrated techno-economic and environmental analysis of butadiene production from biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 239, pp. 37–48, 2017.
- [5] S. Akiyama *et al.*, "Selective conversion of ethanol to 1,3-butadiene using germanium talc as catalyst," *J. Catal.*, vol. 359, pp. 184–197, 2018.
- [6] O. A. Deorukhkar, B. S. Deogharkar, and Y. S. Mahajan, "Purification of tetrahydrofuran from its aqueous azeotrope by extractive distillation: Pilot plant studies," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 105, pp. 79–91, 2016.
- [7] Y. Wang, D. Sun, Y. Yamada, and S. Sato, "Selective production of 1,3-butadiene in the dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 562, no. March, pp. 11–18, 2018.
- [8] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk, and S. Dzwigaj, "High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture," *Catal. Commun.*, vol. 77, pp. 123–126, 2016.
- [9] T. W. Kim *et al.*, "Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed," *Chem. Eng. J.*, vol. 278, pp. 217–223, 2015.
- [10] R. A. L. Baylon, J. Sun, and Y. Wang, "Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed metal oxides," *Catal. Today*, vol. 259, no. Part 2, pp. 446–452, 2016.
- [11] A. Feliczak-Guzik, "Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 259, pp. 33–45, 2018.
- [12] O. A. Abdelrahman *et al.*, "Biomass-Derived Butadiene by Dehydro-Decyclization of Tetrahydrofuran," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 5, pp. 3732–3736, 2017.
- [13] X. Zhang *et al.*, "Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by

- Repetitive Branching," vol. 1684, no. 2012, pp. 1684–1688, 2013.
- [14] K. Zhang and M. L. Ostraat, "Innovations in hierarchical zeolite synthesis," *Catal. Today*, vol. 264, pp. 3–15, 2016.
- [15] A. Klein, K. Keisers, and R. Palkovits, "Formation of 1,3-butadiene from ethanol in a two-step process using modified zeolite- $\beta$  catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, pp. 192–202, 2016.
- [16] W. Po, "Process for the production of 1,3-butadiene from 1,4 butaneidol via tetrahydrofuran. international application published under the patent cooperation treaty.," no. 12, 2016.
- [17] O. A. Abdelrahman *et al.*, "Renewable Isoprene by Sequential Hydrogenation of Itaconic Acid and Dehydra-Decyclization of 3-Methyl-Tetrahydrofuran," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 2, pp. 1428–1431, 2017.
- [18] M. Koehle, Z. Zhang, K. A. Goulas, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, and R. F. Lobo, "Acylation of methylfuran with Brønsted and Lewis acid zeolites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 564, no. February, pp. 90–101, 2018.
- [19] N. T. T. Nguyen *et al.*, "Production of 1,3-butadiene in one step catalytic dehydration of 2,3-butanediol," *Catal. Today*, no. June, pp. 0–1, 2018.
- [20] V. L. Dagle, M. D. Flake, T. L. Lemmon, J. S. Lopez, L. Kovarik, and R. A. Dagle, "Effect of the SiO<sub>2</sub> support on the catalytic performance of Ag/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for the single-bed production of butadiene from ethanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, no. May, pp. 576–587, 2018.
- [21] X. Zhang *et al.*, "Synthesis of self-pillared zeolite nanosheets by repetitive branching," *Science (80-.)*, vol. 336, no. 6089, pp. 1684–1687, 2012.
- [22] F. Sánchez-De La Torre, J. Rivera De La Rosa, B. I. Kharisov, and C. J. Lucio-Ortiz, "Preparation and characterization of cu and ni on alumina supports and their use in the synthesis of low-temperature metal-phthalocyanine using a parallel-plate reactor," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 10, pp. 4324–4344, 2013.
- [23] "E. E. Peterse. A general criterion for diffusion influenced chemical reactions in porous solids. Department of Chemical Engineering, University of California.," vol. 20, no. February 1964, p. 1965, 1965.
- [24] Xin Lu, Erjiang Hu, Shihan Huang, Zhaohua Xu, Xiaojie Li, Zuohua Huan " Experimental and kinetic study on laminar burning velocities of 1,3-butadiene at pressures up to 1.5 MPa" *Fuel*. vol. 246, 222–231, 2019.
- [25] A. Fedotova, G. Konstantinova, V. Uvarovb, M. Tsodikova, S. Paulc, S. Heytec, P. Simonc, F. Dumeignilc. "The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter" *Catalysis Communications* 128, 105-714. 2019
- [26] Research and Markets, Global Butadiene Market Outlook to 2024 - Rapidly Increasing Automotive Production Creating a Demand for Butadiene Rubber, Accessed date: 8 April 2019.
- [27] Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degreve, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7917–7953.

- [28]. Choudhary, V.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catal.* 2012, 2, 2022–2028.
- [29]. Wang, S.; Vorotnikov, V.; Vlachos, D. G. Coverage-induced conformational effects on activity and selectivity: Hydrogenation and decarbonylation of furfural on Pd (111). *ACS Catal.* 2015, 5, 104–112.
- [32] J. Weitkamp. "Zeolites and catalysis". *Solid State Ionics* 131, 175 –188. (2000)
- [33] Daniel Schneider, Dirk Mehlhorn, Philipp Zeigermann, Jörg Kärrger and Rustem Valiullin. "Transport properties of hierarchical micro-mesoporous materials" Cite this: *Chem. Soc. Rev.* 45, 3439. 2016
- [34] Rogéria Bingre, Benoît Louis, and Patrick Nguyen. "An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations" *Catalysts*, 8, 163. 2018
- [35] R. Garret *et al.*, "Nucleation, growth and robust synthesis of SPP zeolite: Effect of ethanol, sodium and potassium". *Top Catal* 58, 545–558, 2015.
- [36] Colin S. Cundy, Paul A. Cox. "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time" *Chem. Rev.* 103, 663-701. 2003
- [37] Colin S. Cundy, Paul A. Cox. "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism" *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 1–78. 2005
- [38] Han Yu, Kenji Wada, Tatsuhiro Fukutake, Qi Feng, Shinobu Uemura, Tomomi Hirai, Shinji Iwamoto. "Effect of phosphorus-modification of titania supports on the iridium-catalyzed synthesis of benzimidazoles". *Catalysis Today* (2020).
- [39] V. Sirtoria, L. Lombardi, P.L. Cavallotti, L. Magagnin. "Determination of correct composition in nickel–phosphorus films by XPS angle resolved technique". *Applied Surface Science* 217 (2003) 163–169
- [40] Rui Fenga, Xinlong Yan, Xiaoyan Hu, Yixin Zhang, Jianjun Wu, Zifeng Yan. "Phosphorus-modified b-axis oriented hierarchical ZSM-5 zeolites for enhancing catalytic performance in a methanol to propylene reaction" *Applied Catalysis A, General* 594, 117464. 2020
- [41] Dezhi Yi, Xuan Meng, Xin Xu, Naiwang Liu, and Li Shi. "Catalytic Performance of Modified ZSM-5 Designed with Selectively Passivated External Surface Acidity by Phosphorus" Cite This: *Ind. Eng. Chem.* 58, 10154–10163. 2019
- [42] Lyudmila B. Belykh, Nikita I. Skripov, Tatyana P. Sterenchuk, Vladlen V. Akimov, Vladimir L. Tauson, Tatyana A. Savanovich, Fedor K. Schmidta. "Role of phosphorus in the formation of selective palladium catalysts for hydrogenation of alkylanthraquinones". *Applied Catalysis A, General* 589 (2020) 117293.
- [43] Wenlin Li, Chunyan Tu, Jinyu Zheng, Yibin Luo, Zhijian Da. "Effect of hierarchical porosity and phosphorus modification on the catalytic properties of zeolite Y". *Applied Surface Science* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.146>

- [44] Jiah Chee Soh, Soo Ling Chong, Sk Safdar Hossain, Chin Kui Cheng "Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y (80) catalysts". *Fuel Processing Technology* 158 (2017) 85–95
- [45] K. Damodaran, J.W. Wiench, S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam. Trebosc c, J.-P. Amoureux c, M. Pruski. " Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2.Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy" *Microporous and Mesoporous Materials* 95 (2006) 296–305
- [46] Mauri Jos ´E Baldini Cardoso, Danielle De Oliveira Rosas and Lam Yiu Lau. " Surface P and Al Distribution in P-modified ZSM-5 Zeolites". Springer Science. *Adsorption* 11: 577–580, 2005.
- [47] José Valecillos, Eva Epelde, Jonathan Albo, Andrés T. Aguayo, Javier Bilbao, Pedro Castaño. " Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanolto-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications". *Catalysis Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.059>
- [48] Kanaparthi Ramesh, Chang Jie, Yi-Fan Han, and Armando Borgna. " Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Phosphorus Modified H-ZSM-5 Catalysts in Selective Ethanol Dehydration". *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 4080–4090.2010
- [49] K. Byrappa and B. V. Suresh Kumar, "Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy," *Asian J. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 4933–4935, 2007.
- [50] O. LEVENSPIEL., "Ingeniería de las Reacciones Químicas"; Editorial Reverté S.A.; Barcelona; pag.107- 108
- [51] HERGUIDO J.; "Reactores Químicos: Conceptos Básicos"; Universidad de Zaragoza; 2007; Pag. 2.
- [52] Fogler, H. Scott *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 3a. ed. Pearson Educación, México, 2001, ISBN 970-26-0079
- [53] Peña T., Eliana, Pérez R., Aída R, Miranda, Ander J., Sánchez L., José H., Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando Matlab-Simulink. *Revista INGENIERÍA*, 2008, 1316-6832.
- [54] ZengminTangWoo-SikKimTaekyungYu, Continuous synthesis of silver plates in a continuous stirring tank reactor (CSTR) , *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Volume 66*, 25 October 2018, Pages 411-418.
- [55] David E.SommerPatrickKirchen, Towards improved partial oxidation product yield in mixed ionic electronic membrane reactors using CSTR and CFD modelling, *Chemical Engineering Science Volume 195*, 23 February 2019, Pages 11-22.
- [56] LuFeng , RadziahWahid, Alastair J.Ward, Henrik B.Møller , Anaerobic co-digestion of cattle manure and meadow grass: Effect of serial configurations of continuous stirred tank reactors (CSTRs), *Biosystems Engineering Volume 160*, August 2017, Pages 1-11
- [58] Tiscareño F., "Reactores químicos con multirreacción", México, editorial

- Reverté, 2008, p 511-515
- [59] R. Garret *et al.*, “Nucleation, growth and robust synthesis of SPP zeolite: Effect of ethanol, sodium and potassium”. *Top Catal* 58, 545–558, 2015.
- [60] Hong Je Cho *et al.* “Renewable p-Xylene from 2,5-Dimethylfuran and Ethylene Using Phosphorus-Containing Zeolite Catalysts”. *ChemCatChem*. Vol. 9, pp. 398-402, 2017.
- [61] Dandan Xu *et al.* “On the Synthesis and Adsorption Properties of Single- Unit-Cell Hierarchical Zeolites Made by Rotational Intergrowths”. *Adv. Funct. Mater*, vol. 24, pp. 201-208, 2014
- [62] Shanshan Shao *et al.* “Evolution of coke in the catalytic conversion of biomass-derivates by combined in-situ DRIFTS and ex-situ approach: Effect of functional structure”. *Fuel Processing Technology*, vol. 178, pp. 88-97, 2018.
- [63] Eelco T.C. Vogt, Gareth T. Whiting, Abhishek Dutta Chowdhury, Bert M. Weckhuysen “Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion”. *Advances in Catalysis*. Vol. 58 Elsevier Inc. ISSN 0360-0564 All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.acat.2015.10.001>
- [64] Hendrik E. van der Bij and Bert M. Weckhuysen. “Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis”. *Chem. Soc. Rev.* This journal is ©The Royal Society of Chemistry 2015.
- [65] N. T. T. Nguyen *et al.*, “Production of 1,3-butadiene in one step catalytic dehydration of 2,3-butanediol,” *Catal. Today*, no. June, pp. 0–1, 2018.
- [66] Jacques C, Aline Auroux, Pierre Dejaifve, Valentin Ducarme, Hanna Hoser, and Shuibao. “Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite”. *Journal Of Catalysis* 73, 147-160 (1982)
- [67] Mauri Jos ´E Baldini Cardoso, Danielle De Oliveira Rosas and Lam Yiu Lau. " Surface P and Al Distribution in P-modified ZSM-5 Zeolites". Springer Science. *Adsorption* 11: 577–580, 2005.
- [68] A. Fedotova, G. Konstantinova, V. Uvarovb, M. Tsodikova, S. Paulc, S.Heytec, P. Simonc, F. Dumeignilc. "The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter" *Catalysis Communications* 128, 105-714. 2019.
- [69] Xihu Wu, Kuiliang Gong, Gaiqing Zhao, Wenjing Lou, Xiaobo Wang and Weimin Liu. “Mechanical synthesis of chemically bonded phosphorus–graphene hybrid as high-temperature lubricating oil additive”. *The Royal Society of Chemistry. RSC Adv.*, 2018, 8, 4595–4603. 2018
- [70] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [71] M. Rutkowska *et al.*, “Mesoporous Beta zeolite functionalisation with FexCry oligocations; catalytic activity in the NH<sub>3</sub>–SCO process,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 278, pp. 1–13, 2019.

- [72] J. Cheng, Z. Zhang, X. Zhang, J. Liu, J. Zhou, and K. Cen, "Sulfonated mesoporous Y zeolite with nickel to catalyze hydrocracking of microalgae biodiesel into jet fuel range hydrocarbons," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1650–1658, 2019.
- [73] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, and A. Moreno, "Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 280, no. January, pp. 144–150, 2019.
- [74] E. Barsotti, S. P. Tan, M. Piri, and J. H. Chen, "Capillary-condensation hysteresis in naturally-occurring nanoporous media," *Fuel*, vol. 263, no. October, p. 116441, 2020.
- [75] Q. Guo et al., "High-Performance and Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells Based on Rare-Earth-Doped SnO<sub>2</sub> Mesoporous Scaffold". *Research*, vol. 2019, pp. 1–13, 2019.
- [76] Y. Kakiuchi, T. Tanigawa, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, and T. Sano, "Phosphorus modified small-pore zeolites and their catalytic performances in ethanol conversion and NH<sub>3</sub>-SCR reactions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 575, no. November 2018, pp. 204–213, 2019.
- [77] D. Yi, X. Meng, X. Xu, N. Liu, and L. Shi, "Catalytic performance of modified ZSM-5 designed with selectively passivated external surface acidity by phosphorus," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 24, pp. 10154–10163, 2019.
- [78] J. Qiao et al., "Methanol to aromatics: Isolated zinc phosphate groups on HZSM-5 zeolite enhance BTX selectivity and catalytic stability," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 10, pp. 5961–5971, 2020.
- [79] Y. Sang and H. Li, "Effect of phosphorus and mesopore modification on the HZSM-5 zeolites for n-decane cracking," *J. Solid State Chem.*, vol. 271, no. January, pp. 326–333, 2019.
- [80] P. Bai, D. H. Olson, M. Tsapatsis, and J. I. Siepmann, "Understanding the unusual adsorption behavior in hierarchical zeolite nanosheets," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 11, pp. 2225–2229, 2014.
- [81] Carlos J. Lucio-Ortiz, Javier Rivera De la Rosa, Aracely Hernández-Ramírez, Enrique M. López-Cuellar, Georgina Beltrán-Pérez, Rosa del Carmen Miranda Guardiola, Celia D. Pedroza-Solís. "La-, Mn- and Fe-doped zirconia catalysts by sol-gel synthesis: TEM characterization, mass-transfer evaluation and kinetic determination in the catalytic combustion of trichloroethylene". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 371 (2010) 81–90

## APÉNDICE

### 1. Memoria de cálculo para el estudio de la cinética de reacción y transferencia de masa

#### 1.1 Estudio de la cinética de reacción.

Para el estudio de la cinética de reacción se realizó el ajuste del modelo de primer orden reportado en la literatura con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos.

La expresión cinética de orden 1, basada en el volumen de fluido se denota de la siguiente manera:

$$-r_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3) \cdot \text{s}} \right] = k [\text{s}^{-1}] C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3} \right] \quad (1)$$

Considerando que la reacción se llevó a cabo en un reactor empacado como el que se muestra en diagrama de la figura 1.

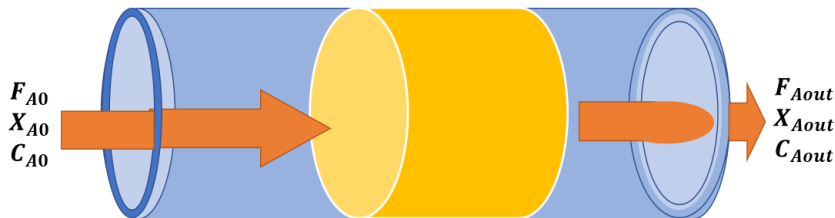


Figura 1. Diagrama de un reactor empacado

La ecuación de diseño se estableció de la siguiente manera:

$$-r_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3) \cdot \text{s}} \right] \cong \frac{F_{A0} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] X}{V [\text{m}^3]} \quad (2)$$

Considerando que la concentración de A está dada por la concentración de entrada y la fracción convertida y sustituyendo en la ecuación 3, se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{F_{A0}X}{V} = kC_{A0}(1 - x) \quad (3)$$

Asumiendo una cinética de primer orden, basada en la unidad de volumen del sólido se obtuvo la ecuación 4:

$$-r_A''' \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3_{\text{cat}}) \cdot \text{s}} \right] = k''' \left[ \frac{\text{m}^3_{\text{solución de A}}}{\text{s } \text{m}^3_{\text{cat}}} \right] C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3_{\text{solución de A}}} \right] \quad (4)$$

Y para poder definir las unidades de  $k$  de manera que esté basada en la unidad de volumen del catalizador ( $k'''$ ), los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

Primero, se definió  $k$  y  $r$  en las unidades de volumen del reactor.

$$-r_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{m}^3) \cdot \text{s}} \right] = k[\text{s}^{-1}]C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3 A} \right]$$

Posteriormente se obtuvo la expresión en unidades de gramos de catalizador.

$$-r'_A \left[ \frac{\text{mol } A}{(\text{g}_{\text{cat}}) \cdot \text{s}} \right] = k' \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] C_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^3 A} \right]$$

Donde

$$r'_A = r_A / \rho_B$$

Donde  $\rho_B$  es la densidad de empaqueo del catalizador dentro del volumen del reactor y sus unidades son:

$$\rho_B = \frac{\text{gramos de catalizador con lo que se empaqueo el reactor}}{\text{volumen del tubo del reactor donde esta empaquetado el catalizador}}$$

Por lo tanto:

$$k' \left[ \frac{m^3}{g_{cat-s}} \right] = \frac{k \left[ \frac{1}{s} \right]}{\rho_B \left[ \frac{g_{cat}}{m^3} \right]}$$

Finalmente, se determinó  $k'''$ , mediante la siguiente expresión:

$$-r'''_A \left[ \frac{mol A}{m^3_{cat} \cdot s} \right] = k''' \left[ \frac{m^3}{m^3_{cat} - s} \right] C_A \left[ \frac{mol A}{m^3 A} \right]$$

Donde:

$$r'''_A = r'_A * \rho_c$$

Donde  $\rho_c$ , es la densidad de la zeolita P-SPP.

Finalmente se obtuvo que:

$$r'''_A \left[ \frac{mol A}{m^3_{cat} \cdot s} \right] = r'_A \left[ \frac{mol A}{g_{cat} \cdot s} \right] * \rho_c \left( \frac{g_{cat}}{m^3_{cat}} \right)$$

Por lo tanto, para calcular la  $k'''$  se siguió la siguiente expresión:

$$k''' \left[ \frac{m^3}{m_{cat}^3 s} \right] = k' \left[ \frac{m^3}{g_{cat-s}} \right] * \rho_c \left( \frac{g_{cat}}{m_{cat}^3} \right)$$

Ahora bien, Arrhenius define:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la ecuación 4, se obtuvo que:

$$\frac{F_{A0}X}{VC_{A0}(1-X)} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Linealizando la ecuación 6 se estableció la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{F_{A0}X}{VC_{A0}(1-X)} \right) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

Ahora bien, con los siguientes datos iniciales se prosiguió a realizar los cálculos necesarios:

Tabla 1. Datos iniciales

	DATOS		
<b>Presión de salida</b>	<b>P=</b>	1	<b>atm</b>
<b>Constante de los gases ideales</b>	<b>R=</b>	8.314	<b>J/mol °K</b>
<b>Volumen</b>	<b>V=</b>	9.76E-08	<b>m<sup>3</sup></b>
<b>Flujo volumétrico</b>	<b>F=</b>	0.01198	<b>m<sup>3</sup>/h</b>
<b>Peso del catalizador</b>	<b>W=</b>	2.00E-04	<b>kg Cat.</b>
	<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura (° K)</b>	<b>Conversión (%)</b>
0.1 TBPOH		523.15	74
		573.15	76
		623.15	75
		673.15	73

0.2 TBPOH	523.15	74
	573.15	77
	623.15	94
	673.15	89
0.3 TBPOH	523.15	76
	573.15	78
	623.15	79
	673.15	88
0.4 TBPOH	523.15	77
	573.15	77
	623.15	78
	673.15	85

Igualando la ecuación 7 a la ecuación de la recta de la siguiente manera

$$\ln\left(\frac{F_{A0}X}{V_{C_{A0}}(1-X)}\right) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

$$y = b + m x$$

se sustituyeron valores para obtener los parámetros para graficar y obtener la *Pendiente*= $E_a/R$  e *Intersección*=  $\ln k_0$ , estos datos nos permitirán realizar el cálculo de  $k'''$ .

Por ejemplo, para el caso del catalizador 0.3 TBPOH a 523 °K los cálculos son los siguientes:

$$\ln\left(\frac{F_{A0}X}{V_{C_{A0}}(1-X)}\right) = \ln\left(\frac{(0.0001)(0.76)}{(9.76 \times 10^{-8})(23.3109)(1-0.76)}\right) = 4.68$$

Y el resultado para  $\frac{1}{T}$  a 523.15 °K es,  $\frac{1}{523 \text{ °K}} = 0.00191 \text{ °K}^{-1}$

Con estos resultados es posible obtener el grafico, partir del cual se pudo calcular  $E_a$  y  $k_0$ . Los gráficos obtenidos para cada uno de los catalizadores

son los siguientes:

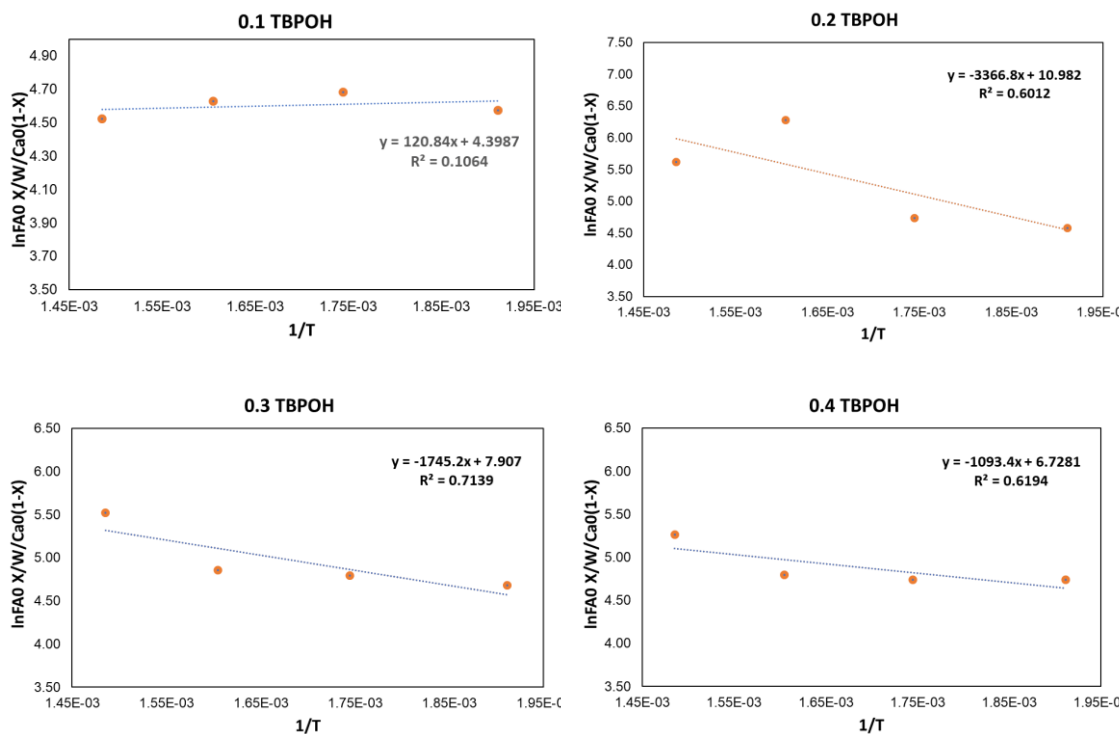


Figura 2. Gráficos obtenidos del ajuste del modelo cinético.

Para el cálculo de  $E_a$  se tomó en cuenta la pendiente resultante del gráfico y se calculó de la siguiente manera:

$$E_a = (\text{Pendiente}) [^\circ K] \times (R) \left[ \frac{J}{\text{Mol } ^\circ K} \right] \quad (8)$$

Siguiendo el ejemplo del catalizador 0.3 TBPOH a 523 °K, se obtuvo lo siguiente:

$$E_a = (1745.15) [^\circ K] \times (8.314) \left[ \frac{J}{\text{Mol } ^\circ K} \right]$$

$$E_a = 14509.17 \left[ \frac{J}{\text{Mol}} \right]$$

Para el caso de  $k_0$  y siguiendo con el ejemplo del catalizador 0.3, el cálculo fue el siguiente:

Considerando la intersección en el gráfico obtenido se obtuvo que:

$$k_0 = \text{Exp}(\text{intersección})$$

$$k_0 = \text{Exp}(7.9069)$$

$$k_0 = 2716.1085 [s^{-1}]$$

El resumen de todos los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados del modelo cinético

Catalizado r	1/T °K <sup>-1</sup>	$\ln\left(\frac{F_{A0}X}{VC_{A0}(1-X)}\right)$	pendient e	intersección	Ea J/Mol	k <sub>0</sub> s <sup>-1</sup>
0.1 TBPOH	1.91E-03	4.58	120.8	4.40	1004.6	81.3
	1.74E-03	4.68				
	1.60E-03	4.63				
	1.49E-03	4.52				
0.2 TBPOH	1.91E-03	4.58	3366.8	10.98	27991.7	58825.2
	1.74E-03	4.74				
	1.60E-03	6.28				
	1.49E-03	5.62				
0.3 TBPOH	1.91E-03	4.68	1745.1	7.90	14509.2	2716.1
	1.74E-03	4.80				

	1.60E-03	4.85				
	1.49E-03	5.52				
0.4 TBPOH	1.91E-03	4.74	1093.4	6.72	9090.9	835.5
	1.74E-03	4.74				
	1.60E-03	4.80				
	1.49E-03	5.26				

Para calcular el valor de  $k'''$  primeramente se realizó el cálculo de  $k'$  a partir

de  $k' \left[ \frac{m^3}{g_{cat-s}} \right] = \frac{k \left[ \frac{1}{s} \right]}{\rho_B \left[ \frac{g_{cat}}{m^3} \right]}$ , y posteriormente se definió  $k'''$  mediante,

$k''' \left[ \frac{m^3}{m^3_{cat} s} \right] = k' \left[ \frac{m^3}{g_{cat-s}} \right] * \rho_c \left( \frac{g_{cat}}{m^3_{cat}} \right)$ , misma que será de utilidad para el

cálculo del módulo de Thiele.

Siguiendo el ejemplo del catalizador 0.3 TBPOH a 523.15 °K el cálculo se realizó de la siguiente manera:

$$k''' = 2716.10 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\left( \frac{14509.24 \left[ \frac{J}{mol} \right]}{(8.314 \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right]) (523.15 \text{ [}^\circ\text{K]})} \right)}$$

$$k''' = 96.65 \text{ s}^{-1}$$

Asumiendo una reacción de orden 1 se tiene que  $r_A''' \left[ \frac{mol A}{(m^3_{cat}) \cdot s} \right] =$

$$k''' \left[ \frac{m^3_A}{s m^3_{cat}} \right] C_A \left[ \frac{mol A}{m^3_A} \right]$$

Para obtener  $k'''$  en las unidades  $\left[ \frac{m^3_A}{s m^3_{cat}} \right]$ . Se multiplico por el volumen del

gas, se dividió entre el peso del catalizador y se multiplicó por la densidad del catalizador.

$$\text{Por lo tanto } k''' = \frac{(96.65)[s^{-1}](5 \times 10^{-7})[m^3](2050) \left[ \frac{kg}{m^3} \right]}{(0.0002)[kg]}$$

$$k''' = 495.33 \left[ \frac{m^3 \text{ gas}}{s \text{ m}^3 \text{ cat.}} \right]$$

Los resultados para cada uno de los catalizadores se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de  $k'''$

Catalizador	Temperatura (° K)	$k'''$ $\left[ \frac{m^3 \text{ gas}}{s \text{ m}^3 \text{ cat.}} \right]$
0.1 TBPOH	523.15	330.92
	573.15	337.65
	623.15	343.42
	673.15	348.40
0.2 TBPOH	523.15	483.37
	573.15	847.43
	623.15	1357.70
	673.15	2028.12
0.3 TBPOH	523.15	495.33
	573.15	662.64
	623.15	846.02
	673.15	1041.65
0.4 TBPOH	523.15	529.57
	573.15	635.49
	623.15	740.61
	673.15	843.71

## 1.2 Evaluación de la transferencia de masa

Posteriormente se calculó la difusividad efectiva para poder realizar el cálculo del módulo de Thiele.

La ecuación para calcular la difusividad efectiva es la siguiente:

$$D_e \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \left[ \frac{D_c \left[ \frac{m^2}{s} \right] \Phi_p \left[ \frac{m^3}{m^3} \right]}{\tau \left[ \frac{m}{m} \right]} \right] \quad (9)$$

Donde  $D_c$  es la difusividad combinada,  $\Phi_p$  Porosidad del gránulo y  $\tau$  es tortuosidad.

Se sabe que  $D$  contribuye a la velocidad de transporte de masa de reactivos y productos al interior del volumen de poros, por lo que algunos autores sugieren una difusión combinada como una forma más acertada de expresar estos fenómenos difusivos. Por lo tanto, se consideró la siguiente ecuación para  $D_c$ :

$$D_c \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB} \left[ \frac{m^2}{s} \right]} + \frac{1}{D_K \left[ \frac{m^2}{s} \right]}} \quad (10)$$

En donde  $D_{AB}$  = Difusividad de especie "A" en "B" calculada a partir de la teoría de Chapman-Enskog:

$$D_{AB} \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{0.001858 \cdot (T)^{\frac{3}{2}} [^{\circ}K] \cdot \left[ \frac{M_A + M_B \left[ \frac{Kg}{kmol} \right]}{M_A \cdot M_B \left[ \frac{Kg}{kmol} \right]} \right]^{\frac{1}{2}}}{P \left[ \frac{N \left[ \frac{Kg \cdot m}{s^2} \right]}{m^2} \right] \cdot \sigma_{AB}^2 [nm] \cdot \Omega_D} \quad (11)$$

Donde  $P$  es la presión y está dada en  $\frac{N}{m^2}$ ,  $M$  es la masa de las especies y está expresada en  $\frac{Kg}{kmol}$ ,  $\sigma_{AB}^2$  es el diámetro de colisión y se encuentra en  $nm$  y finalmente  $\Omega_D$  es la integral de colisión, que es adimensional. Cabe mencionar que la consistencia de unidades viene dada por las constantes que emplea la fórmula, por lo que es importante usar las unidades indicadas para cada variable, para que  $D_{AB}$  se exprese en  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

Y para el cálculo de  $D_K =$  Difusividad de Knudsen, se siguió la siguiente expresión:

$$D_K \left[\frac{m^2}{s}\right] = \frac{d[m]}{3} \sqrt{\frac{8R \left[\frac{J \left[\frac{Kg \cdot m^2}{s^2}\right]}{mol \cdot K}\right] T[^\circ K]}{\pi M_A \left[\frac{Kg}{mol}\right]}} \quad (12)$$

Donde  $d[m]$  es el diámetro de poro,  $T[^\circ K]$  es la temperatura y  $M_A \left[\frac{Kg}{mol}\right]$  es la masa del catalizador y  $R = 8.3144 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$  es la constante de los gases ideales.

Para el caso de la porosidad de granulo se tomó la siguiente expresión:

$$\Phi_p = \frac{\text{volumen de espacio hueco (el volumen de poro)}}{\text{volumen total (el volumen total que pueden adsorber los poros)}} \quad (13)$$

Y para la tortuosidad se consideró la longitud del reactor y lo descrito por Fogler, teniendo que:

$$\tau \left[ \frac{m}{m} \right] = \frac{\text{distancia que recorre una molécula entre 2 puntos}}{\text{distancia más corta entre los 2 puntos}} \quad (14)$$

Siguiendo el ejemplo del catalizador 0.3TBPOH, a 523.15 K los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

Para el cálculo de  $D_{AB}$  se partió de la ecuación 11:

$$D_{AB} \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{0.001858 \cdot (523.15)^3 [^\circ K] \cdot \left[ \frac{72.11 + 28.01 \left[ \frac{Kg}{kmol} \right]}{72.11 \cdot 28.01 \left[ \frac{Kg}{kmol} \right]} \right]^{\frac{1}{2}}}{(101325) \left[ \frac{N \left[ \frac{Kg \cdot m}{s^2} \right]}{m^2} \right] \cdot 0.458^2_{AB[nm]} \cdot 0.9482}$$

$$D_{AB} = 2.46 \times 10^{-4} \frac{m^2}{s}$$

La consistencia de unidades viene dada por las constantes que emplea la ecuación, por lo que es importante usar las unidades indicadas para cada variable, para que  $D_{AB}$  se exprese en  $\left[ \frac{m^2}{s} \right]$ .

Los resultados de  $D_{AB}$  a las diferentes temperaturas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Valores de  $D_{AB}$

temperatura	$D_{AB}$	$1/D_{AB}$
°K	$m^2/s$	
523.15	2.46E-04	4071.3
573.15	2.88E-04	3467.5
623.15	3.34E-04	2996.3
673.15	3.82E-04	2620.6

Los cálculos de la difusividad Knudsen para el catalizador 0.3 TBPOH a 523.15 °K se realizaron a partir de los datos de la tabla 5 y siguiendo la ecuación 12:

$$D_K \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \frac{7.196 \times 10^{-9} [m]}{3} \sqrt{\frac{8(8.3144) \left[ \frac{J \left[ \frac{Kg \cdot m^2}{s^2} \right]}{mol \cdot K} \right] (523.15) [°K]}{\pi(6.647) \left[ \frac{Kg}{mol} \right]}}$$

$$D_K = 1.0639 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

Los valores obtenidos para cada uno de los catalizadores a las diferentes temperaturas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Cálculo de  $D_k$

	diámetro de poro	radio de poro	$D_k (m^2/s)$			
			523.15	573.15	623.15	673.15
	(nm)	(m)				
<b>0.1 TBPOH</b>	7.1956	3.59E-09	9.790E-08	1.024E-07	1.068E-07	1.110E-07
<b>0.2 TBPOH</b>	7.1389	3.56E-09	9.713E-08	1.016E-07	1.060E-07	1.101E-07

<b>0.3 TBPOH</b>	7.8187	3.90E-09	1.063E-07	1.113E-07	1.161E-07	1.206E-07
<b>0.4 TBPOH</b>	7.622	3.81E-09	1.037E-07	1.0851E-07	1.131E-07	1.176E-07

Una vez calculados los parámetros anteriores se prosiguió al cálculo de la difusividad combinada para el catalizador 0.3 TBPOH a 523.15 °K, mediante la ecuación 10:

$$D_c = \frac{1}{(4071.3 \text{ m}^2/\text{s}) + (9399427.95.4 \text{ m}^2/\text{s})} = \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$D_c = 1.063 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Los resultados de las muestras restantes se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 6. Resultados de difusividad combinada

<b>Dc</b> $\left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$				
	<b>523.15 °k</b>	<b>573.15 °k</b>	<b>623.15 °k</b>	<b>673.15°k</b>
<b>0.1 TBPOH</b>	9.78719E-08	1.02447E-07	1.06826E-07	1.11032E-07
<b>0.2 TBPOH</b>	9.7101E-08	1.0164E-07	1.05984E-07	1.10157E-07
<b>0.3 TBPOH</b>	1.06343E-07	1.11315E-07	1.16073E-07	1.20644E-07
<b>0.4 TBPOH</b>	1.03669E-07	1.08515E-07	1.13154E-07	1.17609E-07

Con estos valores obtenidos, se calculó la difusividad efectiva para el catalizador 0.3 TBPOH a 523.15 °K, a partir de la ecuación 9:

$$D_e = \left[ \frac{1.063 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} (0.00154681) \text{ m}^3/\text{m}^3}{3 \text{ m/m}} \right] = \left[ \frac{\frac{\text{m}^5}{\text{s m}^3}}{\frac{\text{m}}{\text{m}}} \right]$$

$$D_e = 5.48 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Todos los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7:

Tabla 7. Resultados de difusividad efectiva

Catalizado r	volume n total	$\Phi_p$ (porosidad ) $\left[ \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right]$	$\tau$ (tortuosida d) $\left[ \frac{\text{m}}{\text{m}} \right]$	$D_e \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$			
	$\text{m}^3$			523.15 °k	573.15 °k	623.1 5 °k	673.15° k
<b>0.1 TBPOH</b>	0.00057	0.0015434	3	5.03E- 11	5.27E- 11	5.49E -11	5.71E- 11
<b>0.2 TBPOH</b>	0.00036	0.0015468		5.00E- 11	5.24E- 11	5.46E -11	5.67E- 11
<b>0.3 TBPOH</b>	0.00041	0.0015468		5.48E- 11	5.73E- 11	5.98E -11	6.22E- 11
<b>0.4 TBPOH</b>	0.00043	0.0015468		5.34E- 11	5.59E- 11	5.83E -11	6.06E- 11

Una vez calculada  $D_e$ , se prosiguió a calcular el módulo de Thiele a partir de la siguiente ecuación:

$$M_T = L \sqrt{k'''/D_e} \quad (15)$$

Donde  $L$  = longitud característica del poro (m)

Para el catalizador 0.3 TBPOH a 523.15 °K:

$$M_T = 1.95468 \times 10^{-9} [m] \left( \frac{761.41 \left[ \frac{m^3 \text{ gas}}{s \ m^3 \text{ cat.}} \right]}{5.48 \times 10^{-11} \left[ \frac{m^2}{s} \right]} \right)^{0.5}$$

$$M_T = (m) \left( \frac{1}{m^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$M_T = 0.007284$$

$$M_T = \text{adimensional}$$

Los resultados de todos los catalizadores se resumen en la tabla 8

Tabla 8. Resultados de módulo de Thiele

$M_T$			
0.1 TBPOH	0.2 TBPOH	0.3 TBPOH	0.4 TBPOH
0.00467523	0.008661309	0.007284012	0.006833024
0.00456965	0.008465716	0.007119507	0.006678709
0.00447501	0.008290392	0.006972051	0.006540385
0.00438943	0.008131843	0.006838705	0.006415298

Posteriormente se pudo calcular la eficacia del catalizador y de acuerdo con Levenspiel se consideró un solo poro cilíndrico de longitud  $L$ , con un reactivo A que se difunde hacia el interior del poro y que reacciona en la superficie según la cinética de primer orden que se lleva a cabo en las paredes del poro y un producto que se difunde hacia fuera del poro como se muestra en la figura 2.

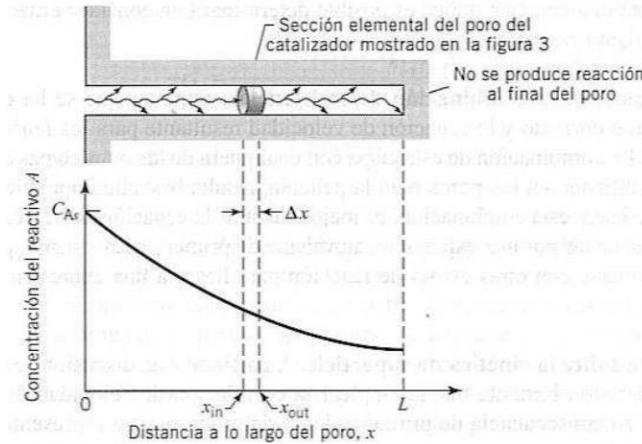


Figura 3. Representación de un poro cilíndrico de catalizador (tomada del libro ingeniería de las reacciones químicas) [50]

En régimen estacionario, un balance de materia para el reactante A en esta sección elemental conduce a:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{\mathcal{D}} C_A = 0 \quad (16)$$

Al solucionar la ecuación diferencial se obtiene que:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (17)$$

Donde  $M_1$  y  $M_2$  son constantes y:

$$m = \sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}}} = \sqrt{\frac{2k''}{\mathcal{D}r}} \quad (18)$$

Mediante el análisis de la figura 3, Levenspiel describe especificaciones que determina condiciones de frontera, donde se examina los límites físicos del

poro conceptual y se encuentra que es posible hacer las siguientes afirmaciones.

Primero, a la entrada del poro:

$$C_A = C_{AS} \text{ cuando } x=0 \text{ (19)}$$

Segundo, como no hay flujo ni movimiento de compuestos a través del extremo interior del poro:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \text{ cuando } x=L \text{ (20)}$$

Con las operaciones matemáticas apropiadas, de las ecuaciones anteriores (16 y 17) se obtiene entonces que:

$$M_1 = \frac{C_{AS}e^{-mL}}{e^{mL}+e^{-mL}}, M_2 = \frac{C_{AS}e^{mL}}{e^{mL}+e^{-mL}} \text{ (21)}$$

Por lo tanto, el gradiente de concentración del reactivo dentro del poro es:

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{e^{m(L-x)}+e^{-m(L-x)}}{e^{mL}+e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \text{ (22)}$$

Se ha establecido que el descenso progresivo de la concentración al moverse hacia el interior del poro depende de la magnitud adimensional  $M_L$  o  $M_T$  denominada módulo de Thiele. Para medir la disminución de la velocidad de la reacción a causa de la resistencia de difusión en el poro, se define la magnitud  $\eta$ , denominada factor de eficacia del catalizador, del modo siguiente:

$$\xi = \frac{\text{(rapidez real media de reacción dentro del poro)}}{\text{(velocidad sin tener en cuenta la disminución por la difusión en el poro)}}$$

$$= \frac{\bar{r}_{A, \text{con difusión}}}{r_{A, \text{sin resistencia a la difusión}}} \quad (23)$$

En particular, para reacciones de primer orden,  $\xi_{\text{primer orden}} = \frac{C_A}{C_{As}}$ , debido a que la velocidad es proporcional a la concentración. Calculando la velocidad promedio en el poro a partir de la ecuación 10, se obtiene la relación siguiente:

$$\xi_{\text{primer orden}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (24)$$

Y a partir de esta expresión se prosiguió al cálculo de eficacia del catalizador como se muestra a continuación:

$$\xi_{\text{primer orden}} = \frac{\tanh(0.007284)}{0.007284}$$

$$\xi_{\text{primer orden}} = 0.99998231$$

El resumen de los resultados se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 9. Resultados de eficacia de cada catalizador a las diferentes temperaturas

Temperatura a (° K)	$\xi$			
	0.1 TBPOH	0.2 TBPOH	0.3 TBPOH	0.4 TBPOH
523.15	0.99999271	0.9999749	0.99998231	0.99998443
573.15	0.99999303	0.9999761	0.99998310	0.99998513
623.15	0.99999332	0.9999770	0.99998379	0.99998574

673.15	0.99999357	0.9999779	0.99998441	0.99998628
--------	------------	-----------	------------	------------

Obtenidos los valores de  $\mathcal{E}$  y  $M_T$  se prosiguió a graficarlos a fin de determinar la resistencia de la difusión en los poros.

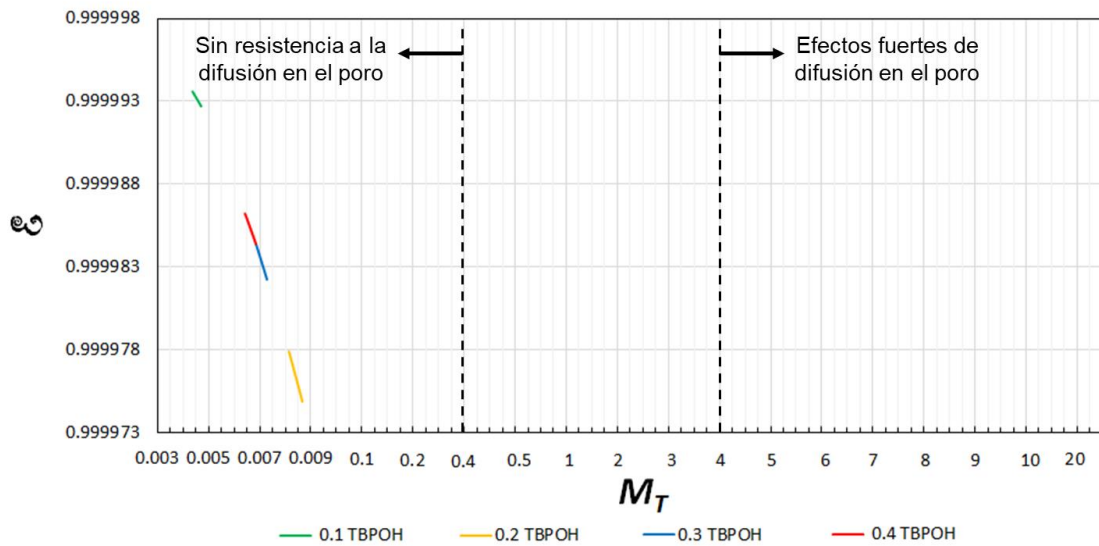


Figura 4. Gráfico del factor de eficacia ( $\mathcal{E}$ ) contra módulo de Thiel ( $M_T$ ).

Para valores pequeños de módulo de Thiele  $< 0.4$ , se observa que  $\mathcal{E} \cong 1$ , por lo que se dice que los poros ofrecen una resistencia a la difusión insignificante o nula.